

文章编号: 1000-7032(2010)01-0109-05

新型 ZnO 纳米针的双光子激射特性

姜小芳¹, 李小龙¹, 曹俊枫¹, 赵丰华², 郭萌祖¹, 扶雄辉², 丘志仁^{1*}, 吴明姆²

(1. 中山大学 光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275; 2. 中山大学 化学与化工学院, 广东 广州 510275)

摘要: 室温下采用 640 nm 的飞秒脉冲激光泵浦 ZnO 纳米针得到双光子诱导的光致发光谱。结合单光子下的研究结果, 实验分析了双光子泵浦下样品随着受激能量增强产生的三种紫外发射行为并归结为自由激子自发辐射, 激子-激子散射和电子空穴等离子体复合。双光子泵浦下 ZnO 纳米针的受激阈值是 4.82 GW/cm^2 , 远小于其他 ZnO 微纳材料的双光子阈值 (TW/cm^2)。结果表明: 这种新型的 ZnO 纳米针结构能更有效地产生双光子激射, 这在纳米激光器方面将会有很大的应用前景。

关键词: 氧化锌; 纳米针; 受激发射; 光致发光

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Ei

PACC: 3220F; 7855E

文献标识码: A

1 引 言

宽带半导体材料 ZnO 具有较宽的禁带(3.37 eV)和较大的激子束缚能(60 meV)^[1], 在室温下可以实现紫外发光, 这在短波长光电器件方面具有非常广泛的应用前景。纳米结构制备的多样性和易控性使得各种各样的 ZnO 纳米结构成为近期研究的热点^[2~5]。到目前为止, ZnO 纳米结构的研究大部分都集中在单光子激发的过程, 对于多光子激发的 ZnO 荧光, 无论是自发辐射还是受激辐射都罕有报道, 只有为数不多的 ZnO 纳米线、纳米单晶和微米管等的双光子荧光行为报道^[6~15], 关于双光子荧光动力学行为的报道也很少。受激辐射的瞬态行为, 与产生光学增益的机理有很大关系, 研究相关动力学的时间分辨荧光光谱, 能为纳米光电器件的设计提供有利的指导。ZnO 具有较大的二阶非线性系数^[14,16,17], 从理论上分析, 只要激发光功率足够大, ZnO 的损伤阈值足够大, 双光子吸收过程也能够将电子从价态激发到导带, 并形成激子, 通过激子复合产生荧光。相对单光子过程, 双光子过程有以下两点优势: (1) 泵浦光移向长波, 双光子过程激发样品的深度比单光子大得多, 瑞利散射和介质吸收等耗散

变小, 所以可以通过增加通光长度来提高增益; (2) 双光子激发样品不再需要波长更短的紫外激光光源, 在光谱测试上可以更好地区别开激发光和紫外发射光, 可以利用现有的处于可见区和红外区波段的皮秒和飞秒强激光光源。Ning 已经报道了基于半导体量子阱在亚能级跃迁的双光子激光器^[18]。本文研究的 ZnO 纳米针具有新颖的两套针结构, 在低的双光子激发强度下能有效地产生受激辐射, 这在双光子激光器方面将会有诱人的应用前景, 研究其双光子动力学过程也对激射产生的物理机制有很大的指导作用。

2 实 验

图 1 是 ZnO 纳米针场发射扫描电镜图(日本株式会社, JSM-6330F)。从图中可以看到本文所研究的 ZnO 纳米针不同于一般的纳米针, 这种新型的 ZnO 纳米针有一套复合的结构: 一根长针上长满无数微小的细针, 这种纳米针结构还没有在其它文献上报道过。长针的直径为 230 ~ 700 nm, 长度在 6 ~ 11.6 μm , 细针的直径是 46.4 nm, 长度为 230 ~ 470 nm。

实验在室温下进行, 所用的激光光源是美国光谱物理公司(Spectra Physics)生产的 Hurricane 型激光器, 其发射的激光波长为 800 nm, 经过光参

收稿日期: 2009-09-10; 修订日期: 2009-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(50872158); 国家“973”计划(2004CB719804); 广东省自然科学基金(8251027501000010); 广州市科技局推荐项目(2005Z3-C7451)资助项目

作者简介: 姜小芳(1984-), 女, 河南漯河人, 主要从事半导体和有机分子中超快过程的研究。

E-mail: caroljiangxf@hotmail.com

*: 通讯联系人; E-mail: stsqr@mail.sysu.edu.cn

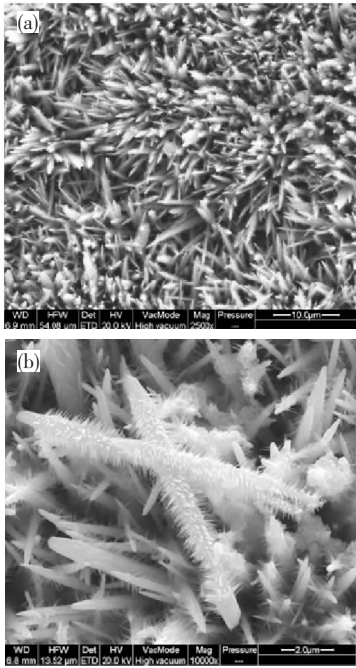


图 1 ZnO 纳米针结构的 SEM 照片

Fig. 1 The top view SEM images of ZnO nanoneedle

量放大器 (Spectra Physics: OPA-800C) 产生波长为 320, 640 nm 的激光脉冲, 其重复频率为 1 kHz, 脉宽为 160 fs, 最大输出功率为 400 μ W。石英棱镜色散激光束, 将基频光与倍频光分开并通过高能激光衰减器 (Spectra Physics) 后, 用焦距长为 75 mm 的石英透镜聚焦激发光束后入射到样品面上。样品发出的荧光由一组大口径透镜收集, 经一台光谱仪 (Hamamatsu C5094) 分光后由条纹相机 (Hamamatsu C6860, 分辨率: 200 fs) 和 CCD 记录。

3 结果与讨论

图 2 是双光子泵浦下 ZnO 纳米针的光致发光光谱和相应的发射强度和激发功率的依赖曲线。从图 2(a) 可以看出, 在低激发功率范围内, 样品的紫外发射以自由激子的自发辐射为主, 荧光发射峰的峰值波长在 381 nm (3.26 eV), 与之前报道的纳米针的紫外带边发射峰一致^[19], 线宽约 13.5 nm, 不随激发功率的增加而改变。当激发功率超过激射阈值时, 在 382 nm (线宽为 1.3 nm) 和 384.7 nm (线宽为 0.7 nm) 处观察到强的尖锐的发射峰出现, 发射峰较自发辐射峰位有明显的红移, 峰值强度随着激发功率平方的增加成超线性增加, 和激子-激子散射引起的受激发射的特征符合^[20]。

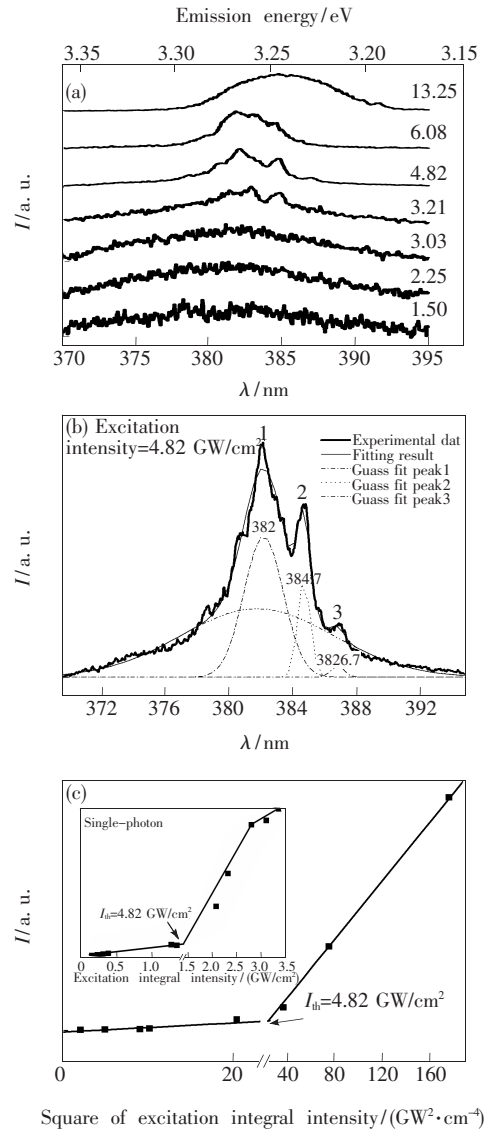


图 2 在室温下的双光子泵浦光致发光光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 640$ nm, 激发功率显示在每条光谱线的上方, 单位为 GW/cm^2) (a); 在阈值 $4.82 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 处的光致发光光谱 (b); 积分发射强度和激发功率的平方的依赖曲线 (插图是单光子下的功率依赖曲线) (c)

Fig. 2 Two-photon pumped PL spectra at room temperature [$\lambda_{\text{ex}} = 640$ nm, the excitation power (GW/cm^2) showed at the side of corresponding spectrum] (a); PL spectrum at the pump intensity of $4.82 \text{ GW}/\text{cm}^2$ (b); and the dependence of stimulated emission intensity and the corresponding integral spectra on pumping intensity, the inset according to single-photon pumped (c).

本文研究的新型 ZnO 纳米针结构表面有无数小针结构, 光在纳米针界面之间多重散射而构成闭合随机腔而产生激射放大, 并随着激发功率

的增加,激发模式增多并有叠加的现象。通过在受激辐射阈值附近模拟研究纳米针的腔体效应,如图2(b)所示,发现这些发射峰确实是有多个发射峰的叠加效果,从而证实在样品的受激发射峰是由随机激射模式叠加起来的结果。激发功率继续增大,受激载流子的多体效应会引起带隙变窄,也就是带隙重整化。电子-空穴等离子体引起的荧光峰N带辐射,一般在荧光低能侧,并随着激发光强增强而逐渐红移。从图2(a)中可以看出当激发功率增大到 13.25 GW/cm^2 (2~3倍于激子-激子散射阈值)时,发射峰表现为一个宽峰,中心波长在 385 nm ,线宽展宽为 5.2 nm ,发射峰能量位置随着激发强度增强而红移,并且发射峰随着激发强度而展宽,我们观察到的实验现象很好地符合电子-空穴等离子体机理^[7,8]。从图2(c)的功率依赖曲线也可以看出,发射强度与激发功率的平方在自发辐射范围和受激辐射范围成线性变化,证实测试的荧光确实是双光子诱导过程产生的。双光子受激阈值 (4.82 GW/cm^2) 是单光子 (1.43 GW/cm^2) 的3.4倍,远小于之前文献中报道的 ZnO 纳米线^[7,15]、纳米单晶^[8]、微米管^[6]和微米针^[13]的双光子激射阈值 (TW/cm^2)。

样品的时间分辨光谱如图3所示。对纳米针样品双光子荧光的动力学分析结果很好地证实这三种发光机理:在比较低的激发光强 (1.50 GW/cm^2) 下,纳米针的自发辐射的速率很慢,用单指数模拟荧光寿命,激子复合的衰减寿命是 38 ps 。当激发光强达到受激辐射的阈值 (4.82 GW/cm^2) 时,瞬态荧光出现了一个快过程,用双指数拟合^[21]:

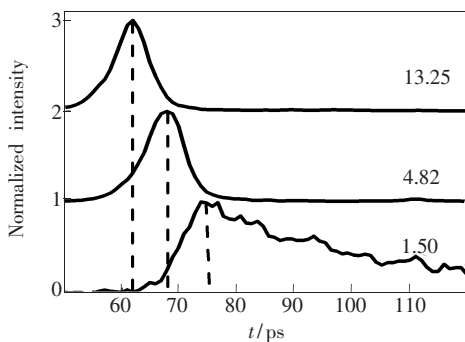


图3 时间分辨荧光光谱(激发功率显示在每条光谱线的上方,单位为 GW/cm^2)

Fig. 3 PL streak camera temporal resolution (the excitation power GW/cm^2 showed at the side of corresponding spectrum)

$$I(t) = \frac{1}{\tau_R - \tau_D} [e^{(t/\tau_R)} - A_1 e^{(-t/\tau_1)} - A_2 e^{(-t/\tau_2)}],$$

其中 $1/\tau_D = 1/\tau_1 + 1/\tau_2$, τ_R 为上升时间, τ_1, τ_2 分别是快过程和慢过程, A_1, A_2 分别对应它们的系数,拟合得到快过程是 4 ps ,慢过程为 34 ps ,其中快过程为激子与激子散射受激辐射过程,慢过程为自发辐射过程。通过权重分析,发现在阈值附近,受激辐射以激子与激子散射为主。当激发功率超过阈值时,只发现快过程,衰减寿命为 4 ps ,此时从时间积分的荧光谱上发现很明显的光放大现象。随着光强进一步增强,达到2~3倍激发阈值 (13.25 GW/cm^2) 时,只剩下一个明显的极快衰减的瞬态峰,为电子空穴等离子体受激辐射,拟合的衰减寿命是 2 ps 。

我们进一步从时间分辨荧光光谱中分析受激辐射的建立时间。如图3所示,激子-激子受激辐射的上升延迟时间比较长,这是因为激子-激子产生相互作用需要一定的时间 ($> 5 \text{ ps}$)^[22],以便在适当激发能级上能聚集高浓度的激子。而电子-空穴等离子体受激发射的建立则需要这样一个过程:在高强度激发下,样品产生热电子-空穴对,热电子-空穴对冷却到一个准热化平衡,大量的电子-空穴对堆积在导带底使得带隙重整化,也就形成了EHP带。这个过程大概需要 1 ps ^[23]。从实验中看,在这种新型的 ZnO 纳米针结构中这种现象更为明显。我们发现样品中激子-激子散射的上升时间比电子-空穴等离子体的上升时间要长,也就是说样品被激发光激发后,激子-激子受激辐射所需要的建立时间比电子-空穴等离子体受激辐射的建立时间要长。其它一些 ZnO 纳米线、纳米带也有类似的结果^[22,23]。理论拟合得到纳米针EHP的上升延迟曲线接近 1.8 ps ,所以本实验中纳米针电子-空穴等离子体受激辐射的建立时间大约为 $1 \sim 2 \text{ ps}$ 。

在双光子激发下,我们用时间积分和时间分辨光谱观察到新型复合结构的 ZnO 纳米针的激射现象,并分析了其发光峰强度、发光峰峰值位置的变化。结合 ZnO 的单光子激发下的研究结果,我们将这种随激发光强改变的三种明显不同表现分别归结为 ZnO 纳微结构内部不同浓度激子的作用导致的不同发光机制:低浓度下的自由激子自发辐射复合,中等浓度下的激子通过激子-激子散射复合,和高浓度下的电子-空穴等离子体复

合,并由荧光寿命图分析发现,双光子激发与单光子激发一样,由于在不同激发功率下在上能级建立粒子数反转的机理不同,激子-激子受激辐射所需要的建立时间比电子-空穴等离子体受激辐射的建立时间要长。

4 结 论

采用时间分辨的荧光光谱技术,测量了一种

新型 ZnO 纳米针结构的单光子和双光子发光性能。研究结果表明:双光子激发途径可以有效地激发宽带半导体 ZnO 材料中的载流子。在不同的激发强度下,同样能形成自由激子辐射、激子-激子散射激射和电子-空穴等离子体激射。本文报道的新的 ZnO 纳米针材料在双光子泵浦下,具有低的受激阈值 4.82 GW/cm^2 ,这给开发宽带半导体的紫外激光器件提供了一个新的选择。

参 考 文 献:

- [1] Ögür Ü, Alivov Ya I, Liu C, *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98** (4):041301-1-3.
- [2] Lee C J, Lee T J, Lyu S C, *et al.* Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(19):3648-3650.
- [3] Emanetoglu N W, Zhu J, Chen Y, *et al.* Surface acoustic wave ultraviolet photodetectors using epitaxial ZnO multilayers grown on γ -plane sapphire [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(17):3702-3704.
- [4] Heo Y W, Tien L C, Kwon Y, *et al.* Depletion-mode ZnO nanowire field-effect transistor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(12):2274-2276.
- [5] Qiu Z R, Wong K S, Wu M, *et al.* Microcavity lasing behavior of oriented hexagonal ZnO nanowhiskers grown by hydrothermal oxidation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(15):2739-2741.
- [6] Zhang C F, Dong Z W, You G J, *et al.* Observation of two-photon-induced photoluminescence in ZnO microtubes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(5):051920-1-3.
- [7] Zhang C F, Dong Z W, You G J, *et al.* Femtosecond pulse excited two-photon photoluminescence and second harmonic generation in ZnO nanowires [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(4):042117-1-3.
- [8] Chelnokov E V, Bityurin N, Ozerov I, *et al.* Two-photon pumped random laser in nanocrystalline ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(17):171119-1-3.
- [9] Chelnokov E V, Bityurin N M, Marine W. Two-photon pumped zinc oxide random laser [J]. *SPIE*, 2005, **5975**:597500-1-9.
- [10] Dong Z W, Zhang C F, You G J, *et al.* Multi-photon excitation UV emission by femtosecond pulses and nonlinearity in ZnO single crystal [J]. *J. Physics-Condensed Matter*, 2007, **19**(21):216202-1-7.
- [11] Dai D C, Xu S J, Shi S L, *et al.* Observation of both second-harmonic and multiphoton-absorption-induced luminescence in ZnO [J]. *IEEE Photonics Technology Lett.*, 2006, **18**(14):1533-1535.
- [12] Xu P, Wen X, Zheng Z, *et al.* Two-photon optical characteristics of zinc oxide in bulk, low dimensional and nanoforms [J]. *J. Lumin.*, 2007, **126**(2):641-643.
- [13] Zhu G P, Xu C X, Zhu J, *et al.* Two-photon excited whispering-gallery mode ultraviolet laser from an individual ZnO microneedle [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(5):051106-1-3.
- [14] Cao H, Wu J Y, Ong H C, *et al.* Second harmonic generation in laser ablated zinc oxide thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(5):572-574.
- [15] Zhang C F, Dong Z W, You G J, *et al.* Multiphoton route to ZnO nanowire lasers [J]. *Optics Lett.*, 2006, **31**(22):3345-3347.
- [16] Wang G, Kiehne G T, Wong G K L, *et al.* Large second harmonic response in ZnO thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(3):401-403.
- [17] Neumann U, Grunwald R, Griebner U, *et al.* Second-harmonic efficiency of ZnO nanolayers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(2):170-172.
- [18] Ning C Z. Two-photon lasers based on intersubband transitions in semiconductor quantum wells [J]. *Phys. Rev. Lett.*,

2004, **93**(18):187403-1-4.

- [19] Zhao D, Andreazza C, Andreazza P, *et al.* Temperature-dependent growth mode and photoluminescence properties of ZnO nanostructures [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **399**(4-6):522-526.
- [20] Lau S P, Yang H Y, Yu S F, *et al.* Laser action in ZnO nanoneedles selectively grown on silicon and plastic substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(1):013104-1-3.
- [21] Wischmeier L, Voss T, Ruckmann I, *et al.* Dynamics of surface-excitonic emission in ZnO nanowires [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**(19):195333-1-9.
- [22] Johnson J C, Knutsen K P, Yan H, *et al.* Ultrafast carrier dynamics in single ZnO nanowire and nanoribbon lasers [J]. *Nano Lett.*, 2004, **4**(2):197-204.
- [23] Kwok W M, Djurišić A B, Leung Y H, *et al.* Study of excitonic emission in highly faceted ZnO rods [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **412**(1-3):141-144.

Stimulated Emission Property of Novel ZnO Nanoneedle Pumped by Two-photon

JIANG Xiao-fang¹, LI Xiao-long¹, CAO Jun-feng¹, ZHAO Feng-hua²,
GUO Meng-zu¹, FU Xiong-hui², QIU Zhi-ren¹, WU Ming-mei²

(1. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Stimulated emissions in a novel nanoneedle ZnO composite with two complex needle parts were investigated using the two-photon induced time-resolved photoluminescence pumped with the femtosecond pulse at the wavelength of 640 nm in room temperature. Comparing with the results of single-photon pumped, we observe three operation mechanisms of two-photon induced UV emission behaviors with the excitation power increasing: spontaneous emission of free-exciton, exciton-exciton (E-E) scattering and electron-hole-plasma (EHP) recombination. The threshold of two-photon excitation emission is 4.82 GW/cm², which is far lower than that of microneedle ZnO reported recently and the other nanostructure of ZnO (TW/cm²). Our research results proved that the new ZnO nanoneedle structure with UV emission efficiently induced two-photon shows great potential applications in the two-photon induced nanolasers fields.

Key words: ZnO; nanoneedle; stimulated emission; photoluminescence

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Ei

PACC: 3220F; 7855E

Document code: A