

ZnO 纳米颗粒受激发射的时间分辨特性

王晓芳¹, 谢平波¹, 赵福利², 汪河洲²

1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641

2. 中山大学理工学院光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275

摘要 在飞秒脉冲激光激发下, 观察到了均匀沉积法获得的 ZnO 纳米颗粒的受激辐射现象, 并从频域和时域两方面研究了 ZnO 纳米多晶的室温激射特性。氧化锌纳米颗粒中出现激子-激子散射导致的激射阈值为 $7.2 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 激射模式类似于 F-P 谐振腔模式, 时域谱则表现为寿命曲线中出现快速衰减成分。与荧光的时间衰减曲线不同, P 带时间衰减具有对称结构, 高斯拟合结果只有几个 ps, 接近条纹相机的时间分辨率极限。研究 ZnO 纳米颗粒的受激发射与激光特性对揭示 ZnO 晶体的内部结构和激子激发态的性质、激光产生的机理等有重要意义。

关键词 ZnO 纳米颗粒; 时间分辨; 受激发射

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1459-04

引言

ZnO 为直接带隙半导体, 室温禁带宽度约为 3.37 eV , 对应紫外光波长, 能以带间直接跃迁的方式获得高效率的紫外辐射复合^[1]。ZnO 的另一个重要特性是激子束缚能很大, 高达 60 meV , 能有效工作于室温 ($k_B T \sim 26 \text{ meV}$) 及更高温度, 而且光学增益与块状 ZnO 晶体相比要高一个数量级以上, 可达 300 cm^{-1} , 这就使得 ZnO 成为短波长半导体激光器材料研究的国际热点^[2-4]。但是早期可能由于晶体生长技术的限制并没有观察到 ZnO 室温下的激子复合发光, ZnO 晶体中高密度的缺陷很容易使自由激子散射而离化^[5, 6]。

近年来, 用各种方法制作的 ZnO 薄膜都相继观察到了紫外受激发射, 显示出了这种材料在制造紫外光半导体激光器中广阔的应用前景。但 ZnO 室温受激辐射的报道多以薄膜为主, 有关 ZnO 纳米多晶颗粒中出现激射的时间分辨特性未见报道。本文用波长为 320 nm 的飞秒超短脉冲激光激发均匀沉积法制备的 ZnO 纳米多晶颗粒, 在室温下观察到了其受激辐射现象, 并通过改变激光的激发强度, 从时域、频域两方面研究了 ZnO 多晶颗粒中受激辐射谱带的变化特征。

1 实验部分

ZnO 纳米颗粒采用均匀沉积法获得, 即以硝酸锌为原

料、尿素为沉淀剂, 通过对前驱体碱式碳酸锌焙烧温度的控制, 可以获得不同粒径的 ZnO 纳米颗粒^[7]。本文所用样品对应的焙烧温度为 500°C , 焙烧时间为 3 h , 其粒径由 Scherrer 方程计算为 110 nm 。

实验使用 Maitai 钛宝石激光器系统和配套的光学参量放大器, 输出波长为 320 nm 的超短脉冲, 重复频率 1 kHz , 脉冲展宽为 160 fs 。实验用格兰棱镜对激发光的强度进行连续改变。当样品被超短脉冲激光激发后, 样品所发射的荧光由会聚透镜系统收集, 之后被单色仪 (反射式石英单色镜, WDF 型) 将不同波长的光分开, 最后输入到条纹照相机 (HAMAMATSU C 6860)。同时, 从 Maitai fs 系统输出的 800 nm 激光经分束器分出一束激光作为同步触发信号, 经光电二极管和电延时器控制条纹照相机的时散控制器, 调节延时使之与入射光同步, 由条纹照相机记录样品发光的瞬态行为。石英单色仪的波长分辨率小于 1 nm , 条纹相机的时间分辨率为 1.8 ps 。

2 结果与讨论

图 1(a) 为纳米 ZnO 的样品发射谱带, 随着激发光激发强度的变化情况。从图可以看到, 在激发功率较低的情况下 ($I_{\text{exc}} < 32.5 \mu\text{W}$), 样品的光谱表现为一较宽的自发发射带。随着激发光强度的增加, 谱带的发光强度逐渐增强, 光谱线宽开始逐渐变窄。当激发光强度大到大于 $34.5 \mu\text{W}$ 后, 光谱

收稿日期: 2008-05-26, 修订日期: 2008-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10574165) 和广东省科技计划项目 (2005A10701004) 资助

作者简介: 王晓芳, 女, 1978 年生, 华南理工大学材料科学与工程学院博士 e-mail: wangxfkk@scut.edu.cn

的发光强度迅速增强, 谱线宽度也出现大幅度地窄化到 10 nm 以下, 谱带发光强度的非线性增强和谱线宽度的大幅度窄化是无反馈型自激辐射放大^[8]。图 1(b) 给出了 ZnO 纳米颗粒谱带的积分强度对激发光强度的依赖关系。显然, 在激发功率达到 33 μW 左右、谱线宽度从原本的几十纳米突然减

小到小于 10 nm 的同时, 样品谱带的积分强度随激发功率的关系曲线的斜率也发生了突变。对两段数据分别取线性与非线性的延长线, 二者的交叉点即为阈值激发强度, 大小为 33 μW , 以光斑半径 100 μW 计算, 可计算得到阈值激发密度为 0.65 $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

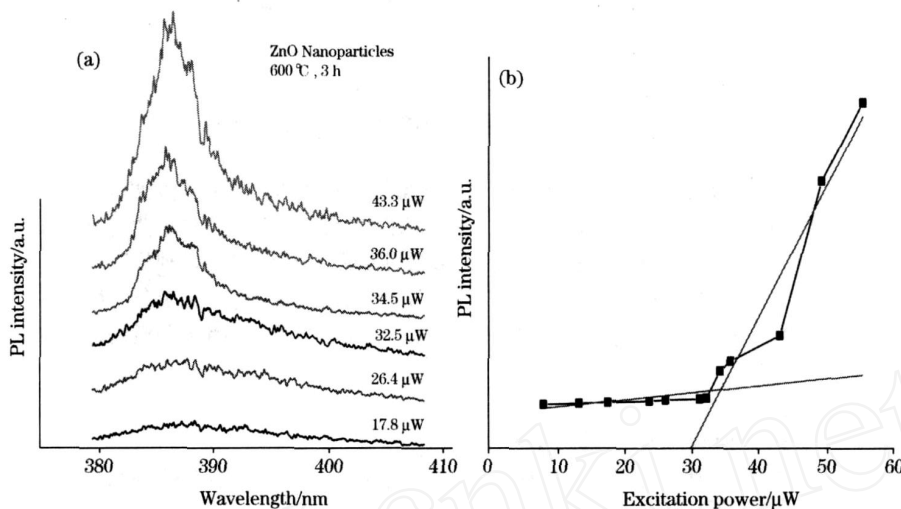


Fig 1 Emission spectra as a function of excitation intensity (a) and spectrally integrated PL intensity as a function of excitation intensity

在较高的激发功率下, ZnO 纳米颗粒样品出现谐振型的受激发射, 图 2 给出了 ZnO 纳米颗粒光谱随着激发光激发强度的变化。在低泵浦功率下 ($I_{\text{exc}} < 30 \mu\text{W}$), 是一个较宽的发射带, 属于自发辐射光谱。且随着泵浦强度的增加, 自由激子发射强度呈线性增加。当泵浦光功率增加到 90 μW 时, 在原来较宽自发辐射谱的背景上出现了很多尖锐的发光峰, 尖锐峰的半高全宽 (FWHM) 为 0.5 nm。谱带发光强度随着泵浦强度的增加而超线性增强, 即所谓的 P 带, 其峰值位置位于 391.3 nm 处, 是由于激子与激子的碰撞引起的^[9, 10]。P 带强度的超线性增加和完全抑制自发辐射的结果表明观察到纳米尺寸多晶 ZnO 颗粒中的受激发射^[11-13]。从图可以看出, ZnO 多晶颗粒的受激谱带和 F-P 谐振腔的模式很相像^[6]。对 P 带, 得到的域值激发强度为 90 μW , 以光斑半径 100 计算, 则其域值激发密度为 7.2 $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。继续增加激发光功率强度, 看到 P 带峰值未变。但进一步增加激发光功率强度到 230 μW 时, 看到在 P 带的低能端 391.8 nm 处出现一带峰, 即 N 峰。且随着激发光功率的增加, N 峰急速增长, 到 450 μW 时已基本取代了 P 峰。而且, 对比激发功率分别为 230 和 450 μW 的受激发射谱带, N 带发光峰值中心位置由 391.8 移至 396.6 nm 处。

N 带的形成及其随激发强度增大而红移可以解释为^[14, 15]: 随着激发强度的不断增大, 样品中的激子密度也越来越大, 当激发达到一定强度时, 样品中就形成了电子和空穴的海洋, 其密度足以使晶体产生 Mott 相变, 此时库仑的屏蔽作用使得激子变得不稳定, 很容易被离化成自由的电子与空穴, 即形成电子-空穴等离子体的状态, N 带的受激发射可归结为 EHP 的辐射复合^[16]。当形成 EHP 后, 库仑相互作用

用的高度屏蔽使得半导体禁带窄化。不断增强激发光强度时所引起的电子-空穴对密度也越来越大, 导致材料的带隙变小, 在光谱上就表现为谱带的红移^[17, 18]。另一方面, 文献中报道的 P 带和 N 带一般为较宽的连续发光谱带, 而本文中的样品中由于发生了谐振型的随机激射, 因此光谱发射的谱带表现为以 P 带和 N 带为包络的分立尖锐峰。

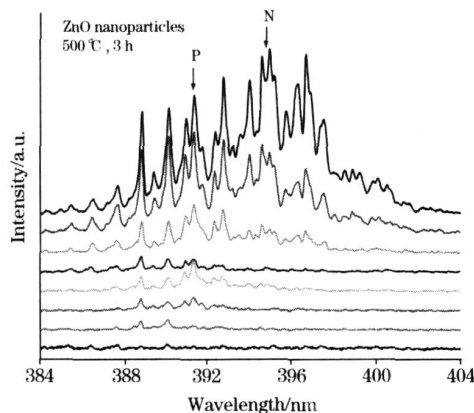


Fig 2 PL spectra of ZnO nanoparticles under different excitation intensity

传统激光器中激光晶体的增益对输出光谱有窄化作用, 而且同时激发态粒子寿命会急剧缩短。图 3 为测得的 ZnO 纳米颗粒自发辐射和受激辐射的时间特征曲线。从图可以看到, 样品对应自发辐射的荧光发射时, 其寿命较长, 随着泵浦强度的增加接近阈值激发强度时, 荧光强度衰减曲线中出现快速衰减成分。当泵浦光功率为 115 μW 时, 仍然可观察

到很弱的长寿命成分,说明 P 带还包含有自发辐射。继续增加功率样品寿命进一步缩短,直至受激辐射完全取代自发辐射。在激发功率为 400 μW 时,样品的时间衰减曲线具有高斯对称结构,寿命只有几个 ps。考虑激发脉冲宽度和探测设备的响应速度,通过对实验数据进行解卷积可以获得多指数

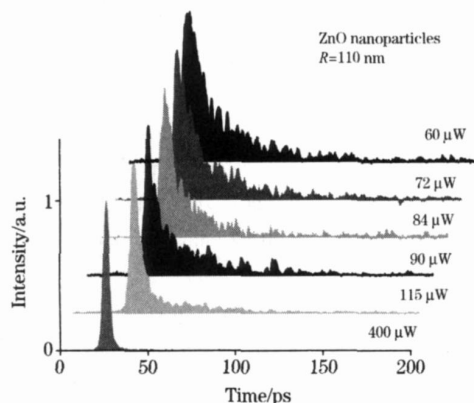


Fig 3 Dramatic evolution of time-resolved PL spectra of as a function of excitation intensity

Table 1 Exponential fitting result of the experiment data

泵浦功率/ μW	τ_1/ps	$A_1/\%$	τ_2/ps	$A_2/\%$
43 ~ 60	4	68	56	32
72	1.53	86	41	14
90	1.48	84	28	16
115	3.73	74	19	26
400	2.63	100		

过程的各组分的衰减常数 τ_i 和对应的指前因子 A_i [19]。用双指数拟合得到的曲线,其解迭结果如表 1 所示,其寿命远小于目前所报导的 ZnO 寿命 [20-22]。

因此,我们从解迭结果可以直观地看到,随着泵浦光强度的增加,ZnO 时间衰减曲线中的荧光衰减权重逐渐渐少、受激辐射权重不断增加,直至受激辐射的快速衰减成分完全取代荧光衰减部分,寿命只有 2.63 ps,接近条纹相机的分辨极限。同时也说明,在低激发强度下,样品的发光寿命较长,意味着发射光子的相干性较差。随着激发强度的增加,发光寿命不断缩短,说明发射光子的相干性逐步变好。可见,ZnO 中的受激辐射在时域上和频谱上都与普通激光十分类似。

3 结 论

本文利用飞秒脉冲激光,从时域和频域两个角度研究了 ZnO 纳米多晶颗粒的室温激光特性。在低激发强度下,ZnO 发光属于自由激子复合发光;增大激发强度,当超过某一阈值时,其样品谱带的发光强度急剧增加,谱带中出现尖锐峰,这时的发光机制为激子-激子散射发光;继续增大激发密度,在光谱中出现了新的发光带 N 带,其位置随着激发强度的增加而出现红移,这种情况下的发光机制为电子-空穴等离子体(EHP)发光。时域谱则是在出现受激辐射时的荧光强度衰减曲线中出现快速衰减成分;而随着激发强度的增加,快速衰减成分不断增加,直至受激辐射的快速衰减成分完全取代荧光衰减部分,寿命只有几个 ps,接近条纹相机的分辨极限。

参 考 文 献

- [1] Hvam J M. J. Appl. Phys., 1978, 49: 3124.
- [2] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Science, 2001, 292: 1897.
- [3] Cao H, Zhao Y G, Ong H C, et al. Phys. Rev. B, 1999, 59: 15107.
- [4] Li H D, Yu S F, Lau S P, et al. Adv. Mater., 2006, 18: 771.
- [5] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 70: 2230.
- [6] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Solid State Commun., 1997, 103: 459.
- [7] Wang Xiaofang, Zhao Fuli, Xie Pingbo, et al. Chem. Phys. Lett., 2006, 423: 361.
- [8] Cao H, Xu J Y, Chang S H, et al. Phys. Rev. E, 2000, 61: 1985.
- [9] Leung Y H, Kowok W M, Djurišić A B, et al. Nanotechnology, 2005, 16: 579.
- [10] Bergman L, Chen X B, Morrison J L, et al. J. Appl. Phys., 2004, 96: 675.
- [11] Yang H Y, Lau S P, Yu S F, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 011103.
- [12] Leong E S P, Yu S F. Adv. Mater., 2006, 18: 1685.
- [13] Zhang X Q, Tang Z K, Kawasaki M, et al. J. Cryst. Growth, 2003, 259: 286.
- [14] Johnson J C, Yan H Q, Yang P D, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 8816.
- [15] Zhang X Q, Suemune I, Kumano H, et al. J. Appl. Phys., 2004, 96: 3733.
- [16] Cho S, Ma J, Kim Y, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 75: 2761.
- [17] Djurišić A B, Kwok W M, Chan W K, et al. J. Appl. Phys., 2006, 99: 033517.
- [18] Wang D, Seo H W, Tin C C, et al. J. Appl. Phys., 2006, 99: 093112.
- [19] Zhao F L, Gong Z, Liang S D, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 914.
- [20] Jung S W, Park W I, Cheng H D, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 80: 1924.
- [21] Hong S, Joo T, Park W I, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 4157.
- [22] Koida T, Chichibu S F, Uedono A, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 82: 532.

Time-Resolved Photoluminescence of Stimulated Emission from ZnO Nanoparticles

WANG Xiao-fang¹, XIE Ping-bo¹, ZHAO Fu-li², WANG He-zhou²

1. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

2. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract The detailed room-temperature stimulated emission including its optical characteristics from nanosized ZnO particles prepared by homogenous precipitation method was investigated by time-resolved spectroscopy both from the frequency domain and time domain. As the excitation power was increased, sharp lasing peaks with the full width at half maximum less than 0.5 nm, similar to the FP lasing mode resonator mode, emerged rapidly from the emission spectra. Additionally, a narrow emission line intensity increased rapidly with increasing the excitation intensity, which was due to an exciton-exciton collision recombination, and the threshold excitation intensity was $7.2 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Upon higher excitation power, the lasing mechanism switched to electron-hole plasma (EHP). The EHP emission in the case of a higher excitation intensity appeared at a lower energy side of the E-E emission and replaced completely the E-E emission at the higher intensity. The EHP emission was red-shifted when further increasing the excitation intensity, compared to the E-E emissions. It was demonstrated that the red-shift of the EHP peak was attributed to the relevant band gap renormalization effect in the electron-hole plasma regime. At the same time, the emission lifetime was drastically reduced. Time-resolved spectrum of P band suggested a Gaussian-like decay time with only a few tens of picoseconds, compared to 2 ps, which is the limit of streak camera time resolution. The dynamic processes of lasing behavior and characteristics of the lasing emission in ZnO nanoparticles could be valuable and provide the information on crystal quality, excitation and lasing action in ZnO.

Keywords ZnO nanoparticles; Time resolved; Stimulated emission

(Received May 26, 2008; accepted Aug. 28, 2008)

第 4 届全国实验室管理科学研讨会征文通知

由中国分析测试协会主办、《分析试验室》编辑部承办的“第 4 届全国实验室管理科学研讨会”定于 2009 年 7 月在甘肃省兰州市召开。

会议内容包括实验室管理科学、实验室认证认可、实验室比对、实验室信息管理系统(LIMS)、实验室仪器设备运行及考核、实验室技术人员培训等有关方面的学术研讨。会议将邀请有关专家做大会报告,欢迎全国各行业的实验室管理人员及实验室科研工作人员参加会议。

会议征文请在 2009 年 5 月 31 日前通过邮局邮寄、电子邮件发送到会议筹备组(三日内收到筹备组的回复邮件方为发送成功),并注明联系人、详细通信地址、联系电话、传真号码及 e-mail 地址。征文经专家审稿后部分录用征文可在《分析试验室》期刊上正式发表。

欲参加会议的各界人士,也请于 2009 年 5 月 31 日前与会议筹备组联系,以便继续为您寄发下一轮通知。

筹备组地址: 100088 北京新外大街 2 号《分析试验室》编辑部实验室管理会议筹备组

电话: 010-82241919, 82013328; 传真: 010-82013328

e-mail: ana-info @263.net

联系人: 孙臣良 田春霞

中国分析测试协会
2009 年 1 月 4 日