

氧化锌薄膜的室温受激紫外激光发射^{*}

丘志仁¹⁾ 俞平²⁾ 黄锦圣²⁾ Wong George K L²⁾ 余振新¹⁾

(1) 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275; 2) 香港科技大学)

摘要 报导了激光分子束外延生长氧化锌 (ZnO) 薄膜在室温下激子与激子碰撞及电子-空穴等离子体辐射复合所引起的受激紫外激光作用. 研究结果表明 ZnO 薄膜的准量子点效应导致的激子空间约束在室温下激子受激激光发射起了重要作用.

关键词 激子, 电子-空穴等离子体, 量子约束, 受激发射

分类号 O 432.12

在当今发展信息高速通信及大容量存储时代, 紫外波段光电子器件, 特别是该波段二极管激光器的实用化将具有重要的意义. 由于 II ~ VI 族半导体氧化锌 (ZnO) 在室温下带隙为 $E_g = 3.37$ eV, 其荧光在蓝紫外波段, 而成为最热门研究的材料之一^[1~3]. 在单光子带间激发 II ~ VI 族半导体材料时: 在室温下通常是激子与电子或者空穴的散射受激发射的阈值较低, 其次是激子与激子的散射, 然后是激子与纵向光学 (LO) 声子作用, 最后是电子-空穴等离子体辐射复合^[1~3]. 这是由于最后激子态的热分布和相应再吸收的增加, 致使激子与激子、电子-空穴等离子体辐射复合的受激发射所要求的泵浦阈值强度较高, 以至它超过了体材料 ZnO 的破坏阈值. 然而在低温下激子与激子散射的受激发射阈值较其它散射都低, 因此仅需较低的泵浦密度便可观察到激子与激子散射的受激发射, 激子与激子的非弹性散射发射带在自由激子发射带低能端, 大约相差 1 个激子束缚能, 即所谓 P 带, 通常显示出精细结构^[3]. 而激子与激子散射受激发射随着温度上升很快衰减甚至消失, 因为室温下激子的热分解导致很难观察到激子与激子散射的受激发射. 本文首次报导室温下激光分子束外延生长氧化锌薄膜中激子与激子散射及电子-空穴等离子体辐射复合所引起的受激紫外激光作用. ZnO 薄膜中准量子点特性和激子空间约束效应解释了室温下激子与激子散射及电子-空穴等离子体辐射复合的受激激光发射.

1 材料结构和实验结果分析

激光分子束外延 (L-MBE) 生长技术在生长高纯低氧缺陷晶态金属氧化物膜优于传统的分子束外延 (MBE) 技术. 采用的激光是 KrF 准分子激光脉冲 ($\lambda = 248$ nm, 10 Hz, 1 J/cm²). 其衬底是蓝宝石 (001). 本文研究的 L-MBE 生长的 ZnO 薄膜样品是由晶粒尺寸大

* 广东省自然科学基金 (950003) 资助项目

收稿日期: 1997-05-14 丘志仁, 男, 34 岁, 副研究员.

约 50 nm 的许多微单晶组成,膜厚 55 nm,图 1 显示了该样品原子力显微 (AFM) 结构图. 样品膜越厚,其晶粒尺寸就越大,也就越接近体材料^[4].

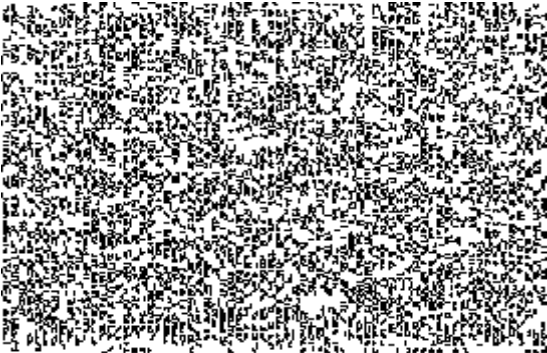


图 1 激光分子束外延生长氧化锌薄膜的原子力显微结构图

Fig. 1 AFM topography of a ZnO film grown on a sapphire (001) by L-MBE

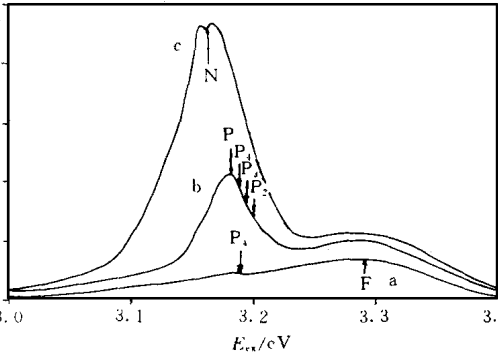


图 2 室温下氧化锌薄膜自发和受激发射光谱与泵浦强度的依赖关系

Fig. 2 The pumping density dependence of spontaneous and stimulated emission spectra of the ZnO film at room temperature

实验由光参量放大器^[5]输出倍频激光 ($\lambda = 334\text{ nm}$, 170 fs , 1 kHz) 以 45° 角激发样品,图 2 显示了室温下不同激发密度时样品前表面的自发和受激发射光谱,测量系统光谱分辨为 0.1 nm . 显然自发发射带 F ($\lambda_{\text{ex}} = 377\text{ nm}$, $E_{\text{ex}} = 3.286\text{ eV}$) 是自由激子发射带,因为它的能量在能隙 E_g 之下. 随着激发密度的增加,另一能带 P 出现在能量低于自由激子发射带 F 约 103 meV 的位置 (表 1). 与 F 的线性强度依赖关系相比, P 带随激发强度超线性增加. 这意味着激子与激子散射是 P 带的起因,从该带光谱的对称性也证实这一点. 在散射过程

表 1 自发和受激发射带的特性

Tab. 1 Characteristics of spontaneous and stimulated emission bands

编号	发射带	E_{ex}/eV	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$E_{1/2}^{(1)}/\text{meV}$	泵浦强度	T ²⁾
a	F	3.286	377.0	180	$I_p = I_0$	1
b	P	3.183	389.3	59	$I_p = 1.5I_0$	3.6
c	N	3.169	391.0	74	$I_p = 1.7I_0$	4.2

1) $E_{1/2}$ 全半高宽; 2) $I_{\text{PL}} = I_0^T$

中, 2 个激子之中, 1 个被激发到较高能量的激子态 $n = 2$ 甚至到连续态 P_∞ , 另 1 个激子由于散射而损失能量后成为类光子再辐射复合. 采用类氢激子模型, 假设散射过程中能量守恒, 考虑动能情况时这些 P_n 峰的光谱位置一般由下式给出^[3]

$$E_n = E_{\text{ex}} - E_{\text{ex}}^b (1 - 1/n^2) - 3E_T/2 \quad (n = 2, 3, 4, \dots, \infty) \tag{1}$$

其中, $E_{\text{ex}}^b = 60\text{ meV}$ ^[1] 是 ZnO 的激子束缚能, E_T 是热能 (室温时 $E_T = 25.6\text{ meV}$). 自由激子峰为 $E_{\text{ex}} = 3.286\text{ eV}$ ($\lambda = 377\text{ nm}$), 激子与激子非弹性散射发射峰在室温下从公式 (1) 给出是 $E_2 = 3.203\text{ eV}$ ($n = 2$), $E_3 = 3.195\text{ eV}$ ($n = 3$), $E_4 = 3.192\text{ eV}$ ($n = 4$), $E_\infty = 3.188\text{ eV}$ ($n = \infty$), 分别与图 2 中 P_2 , P_3 , P_4 和 P_∞ 箭头所指的能量位置相一致, 故 P_2 , P_3 , P_4 小峰及 P 带主峰相应于 $n = 2, 3, 4$ 及 ∞ 的贡献. 随着泵浦强度的增加超过阈值强度 $I_{\text{th}}(x-x_c)$, P

带具有较窄的线形, P带随泵浦强度超线性地增强 (如图 2), 并没有光谱移动, P带较窄的线宽及强度超线性增加, 证明了在宽的自发发射 F带 (其光谱半高宽为 180 meV, 恰好接近 $E_g - E_\infty = 181.5 \text{ meV}$) 背景下快速压缩, 其结果表明样品中的激光作用发生. 因此认为 P带为 P₂辐射复合过程的受激发射, 因为它刚好在 P₂之处. B₂谱线通常相当宽 (5~ 10 meV), 即使在低晶格温度 T_L 下, 这是由于激子 (T_{ex} 高于 T_L) 动能的影响. 故在室温下 B₂谱线间较大重叠, P带总的半高宽 ($E_{1/2}$) 为 59 meV, 近似等于激子的束缚能 $E_\alpha^b = E_1 - E_\infty = 60 \text{ meV}$. 原则上, 如果激子之一被散射到连续态, P带低能端可延伸到 $E_\infty - 2E_\alpha^b$, 然而随着能量交换的增加, 散射矩阵元似乎减小相当快, 这样 P带在 P₂以下的强度将减小, 光谱对称的 P带反映了激子与激子散射的特性.

对于较高的激发强度, 在 P带的低能肩膀处出现 1个新的发射带 N带, 同时 P带强度开始减小. 这个 N带亦随着泵浦强度超线性增长, 其峰值移向低能端 (红移), 即能隙重整化发生, 因为晶体能隙缩小正比于电子-空穴等离子体密度, 所以电子-空穴等离子体荧光红移并增宽, 反映了能隙缩小和化学势的增加^[6]. 当泵浦强度超过 $I_{th}(EHP)$ ($> I_{th}(x-x)$) 时, 这时 N带决定了该样品的发射光谱. 明显地, 在这个阈值强度发生了激子气到电子-空穴等离子体 (EHP) 的位相跃迁. 因此电子-空穴等离子体辐射复合过程引起的受激发射能合理地解释了 N带的特性. 因为随着激发密度的增加, 激子及自由载流子的 Coulomb相互作用屏蔽, 束缚的激子不再稳定, 而被电离, 该系统经历了 Mott转变, 从而形成电子-空穴等离子体, 因而标志激子特性的 P带也将减小直至消失.

对于体 ZnO晶体仅在低温下观察到激子受激发射^[1~3]. 事实上, 在厚度大于 200 nm的 ZnO薄膜中, 不能发现室温下类似的受激发射. 因此, 激子量子尺寸效应是室温下 ZnO量子点薄膜中稳定的激子与激子散射和电子-空穴等离子体辐射复合受激发射的起因. 只要晶粒尺寸小于激子相干长度和大于激子波尔半径, 激子量子尺寸约束的重要结果之一, 就是其振子强度的加强. 如果我们假设 ZnO量子点是球形的, 半径为 R , 振子强度的加强因子 f 将有^[7] $f \propto a_B^3 f_{ex} / R^3$, 其中 f_∞ 是体材料晶体中激子的振子强度, a_B 是激子的波尔半径 ($a_B = 1.8 \text{ nm}$). 因此在室温下观察到 ZnO薄膜激子与激子散射和电子-空穴等离子体辐射复合受激发射, 其量子点振子强度的加强起了重要作用.

2 结 论

激光分子束生长的 ZnO薄膜, 只要膜厚小于 200 nm, 其膜层便由许多纳米尺寸的单晶组成, 因而具有量子点材料的光电子学特性, 在室温下, 成功实现了激子与激子、电子-空穴等离子体辐射复合受激发射, 且有较低阈值和极高增益. 从而解决了半导体材料紫外波段室温激光运转的困难, 这对未来极端重要的短波长光电子器件的实际应用, 将有重要影响.

参 考 文 献

- 1 Klingshirn C, Haug H. Optical properties of highly excited direct gap semiconductors. Phys Reports (Review Sections of Physics Letters), 1981, 70 (5): 315~ 398
- 2 Hvam J M. Exciton interaction in photoluminescence from ZnO. Phys Stat Sol (B), 1974, 63 (2): 511~ 517
- 3 Klingshirn C. Luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation. Phys Stat Sol (B), 1975, 71: 547~ 556
- 4 Koinuma H, Yoshimoto M. Controlled formation of oxide material by laser molecular beam epitaxy. Appl Surf Sci, 1994, 75: 308~ 319
- 5 丘志仁, 黄锦圣, 汪鸿, 等. 波面倾斜脉冲泵浦的高效可见光飞秒光参量产生和放大器. 中国激光 (A), 1997, 24 (9): 779~ 783
- 6 Cingolani R, Ploock K. Frequency and density dependent radiative recombination processes in III~V semiconductor quantum wells and superlattices. Advance in Phys, 1991, 40 (5): 535~ 623
- 7 Kayanuma Y. Quantum-size effect of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystal with spherical shape. Phys Rev (B), 1988, 38 (14): 9797~ 9805

Stimulated Violet Emission at Room-Temperature from ZnO Film

Qiu Zhiren * *Yu Ping* *Huang Jinsheng (Wong Kamsing)*
Wong George K L *Yu Zhenxin*

Abstract The stimulated violet emission at room temperature by exciton-exciton collision and by electron-hole plasma radiative recombinations in a ZnO film grown by laser molecular beam epitaxy is reported. It is shown that the quantum size confinement of the excitons in the film consisting of many nm-size single crystal domains plays an important role in the excitonic stimulated emission at room temperature.

Keywords exciton, electron-hole plasma, quantum confinement, stimulated emission

* State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275