

# 纳米结构 ZnO 晶体薄膜室温紫外激光发射\*

汤子康<sup>†</sup>

(香港科技大学物理系 香港)

**摘 要** 文章综述了纳米结构的氧化锌半导体薄膜在室温下自由激子的自发辐射以及由自由激子引起的受激发射的特性,阐述了在不同激发密度下室温紫外受激发射的机理. 纳米结构氧化锌半导体薄膜是用激光分子束外延(L-MBE)技术生长在蓝宝石衬底上的. 薄膜由密集而规则排列的纳米尺度的六角柱组成. 这些纳米六角柱起着限制激子运动的作用,激子的量子尺寸效应,使激子的跃迁振子强度大幅度增强. 同时六角柱之间的晶面组成了一个天然的激光谐振腔. 室温下用三倍频的 YAG 脉冲激光激发,可从这些纳米结构的氧化锌薄膜中观测到很强的紫外激光发射. 研究发现,在中等激发密度下,紫外受激发射是由于激子与激子间碰撞而引起的辐射复合. 在高密度激发条件下,由于激子趋于离化,紫外受激发射主要由电子-空穴等离子体的辐射复合引起. 由于纳米结构中激子的跃迁振子增强效应,在室温下测量到的光学增益高达  $320\text{cm}^{-1}$ , 这在同样条件下测量到的块状氧化锌晶体的光学增益要高一个量级以上. 与传统的电子-空穴等离子体激光辐射相比,激子引起的受激发射可在较低的激发密度条件下实现. 这在实际应用上很有价值.

**关键词** 纳米结构, 氧化锌, 紫外激光发射, 自由激子, 量子尺寸效应

## Self-assembled ZnO nano-crystals and ultraviolet exciton lasing at room temperature

Z. K. TANG<sup>†</sup>

(Department of Physics and the Institute of Nano Science and Technology, Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China)

**Abstract** We review our recent studies on ultraviolet (UV) stimulated emission and lasing observed at room temperature from nano-structured ZnO thin films, which were grown on sapphire substrates using laser-molecular beam epitaxy. The thin film consists of regularly arrayed hexagonal nano-crystallite columns, whose facets form natural micro-cavities. These nano-crystallites confine the centre-of-mass motion of excitons. As a result of the quantum size effect, the oscillation strength of the excitons is greatly enhanced, which is favorable to the radiative recombination of excitons at room temperature. On excitation with the frequency-tripled output of a YAG laser, the nano-structured ZnO thin film shows strong UV lasing at room temperature with a threshold as low as  $24\text{kW}/\text{cm}^2$ . At a moderate pump intensity, the room temperature stimulated emission is associated with an exciton-exciton collision process. At higher pump densities the excitons dissociate, and the UV stimulated emission is dominated by an electron-hole plasma recombination process. Because of the large enhancement of oscillator strength of the excitons, the optical gain of the stimulated emission measured at room temperature can reach  $320\text{cm}^{-1}$ , which is an order higher than that observed in bulk ZnO crystals. In comparison with the electron-hole plasma stimulated emission in most commercial semiconductor lasers, the excitonic stimulated emission can be realized at relatively low external pumping density. The observation of excitonic lasing effects at room temperature might be valuable in the realization of practical UV semiconductor laser devices.

**Key words** nanostructures, zinc oxide, ultraviolet lasing, free excitons, quantum size effect

\* 香港研究资助局 (Research Grants Committee of Hong Kong) 资助项目

2004-07-20 收到初稿, 2004-09-28 修回

<sup>†</sup> E-mail: phzktang@ust.hk

## 1 引言

短波长半导体激光二极管( semiconductor laser diode, SLD)在信息储存和显示,光通信,半导体白光照明,医学以及生物等高科技领域具有广泛的用途.例如,一张光盘上能记录多高密度的信息,很大程度上是由聚焦在光盘上读写信息的激光束斑点尺寸决定的.激光的波长越短,激光衍射斑点就越小,能记录的信息密度就越高.几十年以来,科学家一直致力于短波长 SLD 器件的研究.然而,蓝绿色 SLD 发展过程艰巨而漫长.一直到了 1990 年,才见到 ZnSe 基的异质结半导体蓝绿激光发射的报道<sup>[1]</sup>,1991 年出现了世界上第一只能在室温下工作的 ZnSe 基蓝绿 SLD<sup>[2]</sup>.但是,由于稳定性和寿命问题一直无法解决<sup>[3]</sup>,ZnSe 基蓝绿发光管的研究没有得到进一步的发展,而是迅速地被后来居上的 GaN 所取代. P 型掺杂的成功,使宽禁带的 GaN 半导体牢固地占据了蓝色发光二极管的市场.最近相继在 GaN 基材料中观察到了室温紫外受激发射和激光效应<sup>[3-8]</sup>, GaN 基半导体有可能成为紫外 SLD 的不可或缺的材料.

相对于硒化物和氮化物半导体,氧化锌(ZnO)是最近几年才受到关注的氧化物半导体.由于是氧化物 ZnO 无论是热稳定性能还是化学稳定性能都要优于硒化物和氮化物半导体.室温下 ZnO 的禁带宽度为 3.37eV,位于近紫外波段. ZnO 的一个重要特性是它的激子结合能特别大(60 meV).原则上,可以在室温下观察到特征的激子发光.与电子-空穴等离子体相比,激子很容易产生受激发射.20 世纪的 70 年代,人们曾对块状 ZnO 晶体的激子受激发射现象做了大量的研究.用极高密度的电子束<sup>[9]</sup>或激光<sup>[10,11]</sup>激发,可在块状 ZnO 晶体上观察到很强的紫外激子受激发射.可惜这些激子的受激发射随着温度升高衰减很快,以致很少见到块状 ZnO 晶体的室温紫外受激发射的报道<sup>[12,13]</sup>.

ZnO 的激子结合能比室温的热能(26 meV)大很多.在室温下 ZnO 应该有很稳定的激子结构.早期块状 ZnO 晶体的研究工作未能观察到室温的激子发光,有两个可能的原因(1)由于当时晶体生长技术的限制,块状 ZnO 晶体中存在大量的缺陷,特别是氧空位.自由激子很容易被这些高密度的缺陷散射而离化(2)块状 ZnO 晶体本身的激子振子强度比较小,这使得 ZnO 激子的发光效率很低.因此,

要得到 ZnO 室温下的激子紫外受激发射,必须从这两个问题入手:改善晶体质量,提高激子的振子强度.

本文将综述我们最近在纳米结构 ZnO 薄膜的室温紫外激光发射方面的研究工作.我们用激光分子束外延(L-MBE)技术,在(0001)蓝宝石衬底上生长了纳米结构的 ZnO 薄膜.生长过程中,通过适当调整生长室的氧气压,把 ZnO 薄膜中的氧空位缺陷密度降到了最低限度.同时,纳米结构中的量子尺寸效应,使得激子的振子强度有量级上的增加,因而在室温下观察到很强的自由激子的吸收和发光.在高密度激发下,这些纳米结构的 ZnO 薄膜有很强的紫外受激辐射和激光发射,阈值激发密度仅为 24kW/cm<sup>2</sup>.在激发阈值附近,测得激子受激辐射的光学增益为 320 cm<sup>-1</sup>,这比块状 ZnO 晶体在 1MW/cm<sup>2</sup> 激发条件下测到的光学增益<sup>[14]</sup>要高一个数量级.本文同时对室温下紫外受激辐射的机理,密集排列的六角纳米晶柱的形成机理以及由纳米晶柱构成的自然微谐振腔的特性作了详尽的描述.

## 2 样品制备

### 2.1 ZnO 晶体薄膜生长<sup>[15,16]</sup>

图 1 是生长 ZnO 薄膜的 L-MBE 实验装置的示意图.生长室的背景真空度为  $6.6 \times 10^{-7}$  Pa.把能量密度为 0.6J/cm<sup>2</sup> KrF 准分子脉冲激光束(248nm, 10 Hz, 20 ns)聚焦到 99.999% 的高纯度陶瓷 ZnO 靶上,将之融解挥发.双面抛光的(0001)蓝宝石晶体衬底置于 ZnO 靶上方 50mm 处.薄膜生长时,引入适量的超高纯(99.9999%)氧气( $10^{-1}$ — $10^5$  Pa),以降低薄膜中的氧空位缺陷.生长温度以及生长速率分别控制在 550℃ 和  $5 \times 10^{-3}$  nm/pulse 左右.生长后再将薄膜在 1atm 的氧气中处理 1 小时,以进一步提高薄膜晶格的完整性.生长过程中,用高能电子衍射(RHEED)实时监控薄膜的生长情况.薄膜生长一开始,RHEED 就显示出非常锐的条状衍射图案,表明薄膜完整的二维外延生长机制.图 2 是 200nm 厚的 ZnO 薄膜 X 射线衍射(XRD)谱.谱图中只出现 ZnO 的(0001)峰和蓝宝石衬底的(0001)峰,表明外延薄膜是 c 轴取向的 ZnO.狭窄的 ZnO(0002)摇摆曲线(半宽仅为 0.148°)表明薄膜结晶的完整性.进一步的研究表明,ZnO 薄膜由密集而规则排列的纳米晶柱组成.纳米晶柱的(1120)方向与蓝宝石衬

底的(1010)方向相平行.在这样的晶格取向, ZnO 和蓝宝石衬底室温下的晶格失配率高达 18.3%.

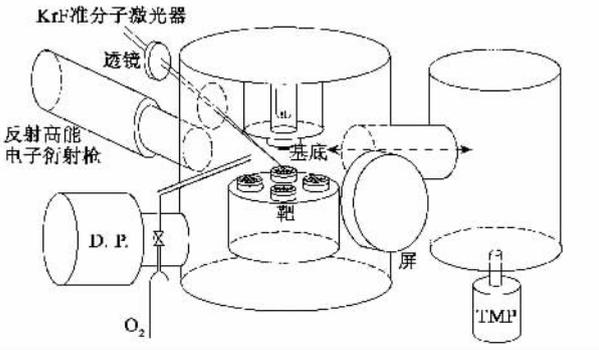


图1 激光分子束外延(L-MBE)装置原理图

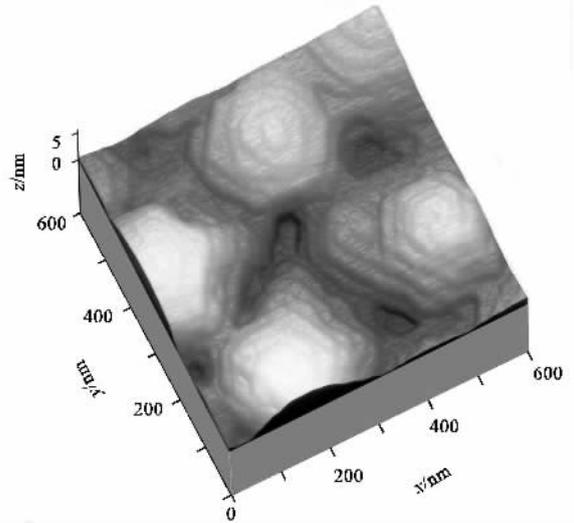


图3 蓝宝石衬底(0001)晶面上生长的纳米结构氧化锌薄膜的原子力显微镜形貌图

主晶格相比,氧的子晶格方向旋转了 30°,子晶格常数为  $a'_{\text{sapphire}} = a_{\text{sapphire}}/\sqrt{3} = 0.2748\text{nm}$ .这与 ZnO 的晶格常数  $a_{\text{ZnO}} = 0.3250\text{nm}$  相比,晶格失配率高达 18.3%. ZnO 薄膜生长时,其实更高阶的晶格匹配机制在起作用<sup>[20,21]</sup>.11 个 ZnO 晶格与 13 个蓝宝石子晶格相比,晶格失配仅为 0.085%.生长初期,ZnO 在 高阶匹配的晶格上形成一个小的晶畴,如图 4 所示,这些晶畴随着薄膜厚度的增加而变大,直至相互紧密堆积,最后形成规则密集排列的六角晶柱薄膜.

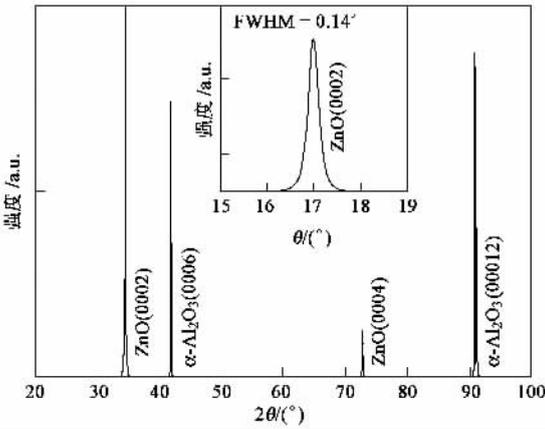


图2 蓝宝石衬底(0001)晶面上生长的氧化锌薄膜(200 nm 厚)的 X 射线衍射谱.插图是氧化锌(0002)衍射峰的摇摆曲线]

### 2.2 ZnO 六角纳米晶柱的自组装<sup>[17]</sup>

图 3 是 ZnO 薄膜的原子力显微镜(AFM)形貌图.从中可清晰地看到,生长的薄膜由规则而密集排列的纳米六角晶柱组成.薄膜具有原子量级的平整度.图中同时可以看到阶梯状的原子层结构.阶梯高度为 0.5 nm,是典型的 ZnO c 轴方向单位元包的长度. ZnO 纳米六角柱的晶面是 {1010}.与其他晶面,如 {1120} 晶面相比, {1010} 晶面具有更小的自由能<sup>[18]</sup>.透射电子显微镜(TEM)研究表明,这些纳米晶柱具有相互平行且垂直衬底表面的清晰界面<sup>[17,19]</sup>.晶柱的平均尺寸为 50 nm 左右,与 AFM 观察到的结果相一致.

下面简单讨论一下这些规则密集排列的纳米晶柱的形成机理:蓝宝石衬底的晶格常数是  $a_{\text{sapphire}} = 0.4759\text{nm}$ .从 ZnO 晶面与衬底的对应关系可知,ZnO 薄膜是生长在蓝宝石氧原子层上的.与蓝宝石

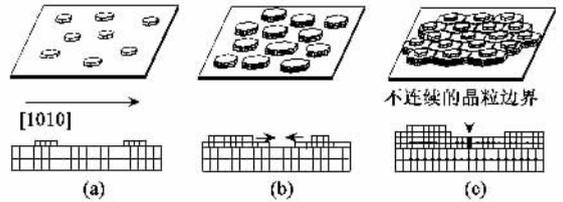


图4 高度晶格失配衬底上,高阶外延生长纳米晶界的形成机理 (a)晶核的形成;(b)横向成长;(c)纳米晶界的形成

## 3 结果与讨论

### 3.1 纳米结构 ZnO 薄膜中的自由激子自发辐射和受激发射<sup>[22-24]</sup>

20 世纪 70 年代初期,对 ZnO 晶体的激子发光特性,特别是低温下的发光特性,曾经有许多报道<sup>[9,10,25,26]</sup>.ZnO 激子的结合能很大,从原理上讲,ZnO 晶体在室温仍应有很明显的激子光学特性.然

而,在 ZnO 早期的研究中,很少见到有关室温下激子的光吸收和发光特性的报道.

图 5 是纳米结构 ZnO 薄膜在 70 K, 160 K 以及 295 K 时的吸收光谱. 薄膜的厚度为 50 nm, 六角晶柱的直径约为 55 nm. 在 70 K, 有一个很明显的 1s - A(B) 自由激子吸收峰, 光子能量为 3.38 eV. 随着温度升高, 这个吸收峰逐渐变宽, 并移往低能方向. 室温下, 仍然可清晰地观察到该自由激子吸收峰, 峰值位置在 3.32 eV. 当用 He - Cd 激光的 325 nm 线激发样品, 可观察到很强的带边发射. 图 6 是不同温度下的发射光谱. 温度低于 80 K 时, 发射光谱以 ZnO 的束缚激子发光为主体, 图中用空心 and 实心方块标示, 它们分别是束缚在施主中心的激子, 以及束缚在受主中心的激子发光<sup>[27, 28]</sup>. 随着温度升高, 束缚激子的发光强度很快衰减, 80K 时, 这些发光峰已完全被自由激子的发光( 实心圆所示) 所取代. 发光光谱中还可以观察到较弱的激子的 LO 声子伴线( 空心圆所示), 但只有自由激子的发光一直延续到室温. 这是 1998 年我们首次观测到的纳米结构 ZnO 的自由激子在室温下的发光.

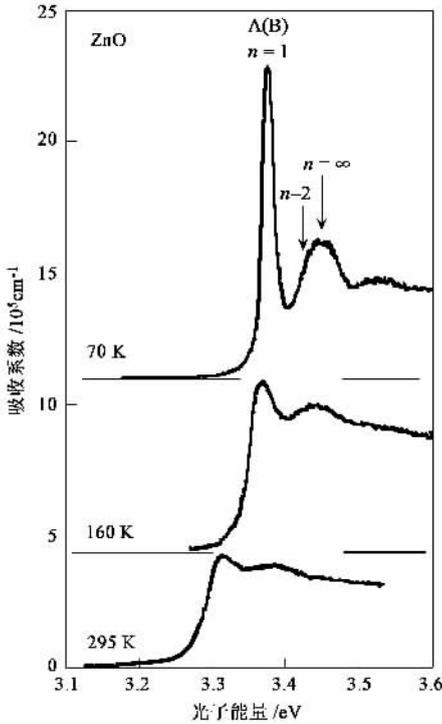


图 5 纳米结构氧化锌薄膜( 晶柱直径 :55 nm) 70 K, 160 K 以及 295 K 时的吸收光谱

图 7 是用三倍频的 Nd :YAG 脉冲激光( 355 nm, 15 ps, 10 Hz )不同激发密度下上述样品的发射光谱. 随着激发密度增加, 自由激子的自发辐射逐渐

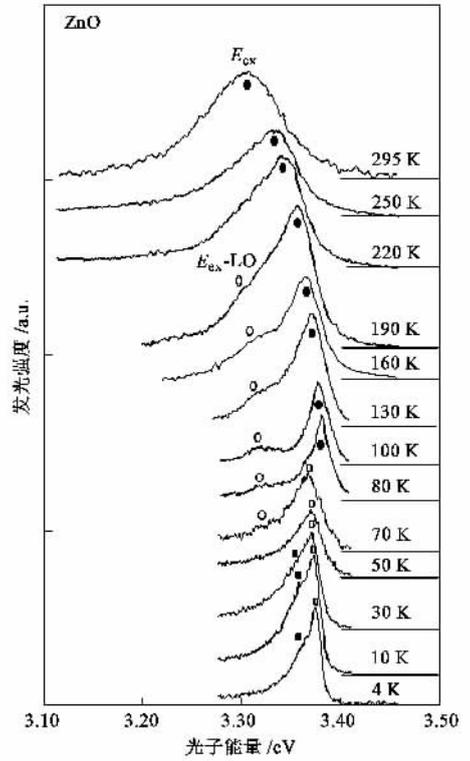


图 6 在同温度( 4—295 K ), He - Cd 激光( 波长 325 nm )激发下, 纳米结构氧化锌薄膜的光致发光光谱

演变成受激发射. 为方便比较, 图的上端也同时给出了样品的吸收光谱以及用 He - Cd 激光低密度激发下的自发辐射光谱. 如图 7 ( a) 所示, 在激发密度 ( I ) 不是很高时, 随着激发密度增加, 自由激子的自发辐射 ( E<sub>ex</sub> ) 谱线逐渐展宽, 最后被一个新的自发辐射峰 P<sub>2</sub> 取代. P<sub>2</sub> 发射峰位于 E<sub>ex</sub> 带的低能侧 70meV, 其发射强度随激发强度平方增长, 表明有两个激子同时参与该自发辐射过程. 我们把 P<sub>2</sub> 发射带归咎于激子 - 激子碰撞引起的自发辐射. 两个激子相互碰撞期间, 其中一个 n = 1 的自由激子将另一个激子碰撞到 n > 1 的激子状态, 而自身失去一部分能量后被散射回到基态同时发出一个光子. 其光子能量 P<sub>n</sub> ( n = 2, 3, 4, ... , ∞ ) 可由下式给出<sup>[13]</sup>:

$$P_n = E_{ex} - E_b^{ex} \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right) - \frac{3}{2} kT, \quad (1)$$

式中 E<sub>b</sub><sup>ex</sup> = 60 meV 是氧化锌自由激子的结合能, kT 是热能. 由 ( 1 ) 式可知, 室温下当一个激子被碰撞到 n = 2 的状态时, 另一个激子发射的光子能量 P<sub>2</sub> 应比自由激子的发射能量 E<sub>ex</sub> 低 69.7 meV, 这与实验值 70 meV 非常一致. 图中还可以看到, 当激发密度增加到某个阈值强度 I<sub>th</sub><sup>ex</sup> ~ 24 kW/cm<sup>2</sup> 时, P<sub>2</sub> 发射

带的低能方向出现了一个非常细窄的发射带(标作  $P$ )。  $P$  带的发射强度随激发密度的 7 次方指数急速增加,但其峰值能量基本不随激发密度变化。发射峰的窄化、发射强度的超线性增加以及背景自发辐射的抑制,这些现象都表明  $P$  带是一个受激发射带,并且与激子有关。进一步提高激发密度至另一阈值强度  $I_{th}^{EHP} = 50 \text{ kW/cm}^2$  时,  $P$  带的发射强度开始逐渐转弱,与此同时,在  $P$  带的低能侧出现了一个新的发射带(标为  $N$ )。  $N$  带的发射强度也随激发密度高指数增加,与  $P$  带不同的是,  $N$  带的峰值位置随激发密度的增加而连续地红移。  $E_{ex}$ 、  $P_2$ 、  $P$  以及  $N$  带的发射强度与激发密度之间的相互关系一起归纳在图 8 中。图 9 则绘出了  $P$  带和  $N$  带的峰值能量与激发密度的关系。图中清晰可见,  $P$  带的峰值能量几乎不随激发密度变化,而  $N$  带则随着激发密度的增加连续向低能方向移动。很显然,  $P$  和  $N$  这两个受激发射带起源于两个不同的辐射复合机制。在半导体中,与激子有关的受激发射,通常由下列几种不同的辐射复合过程引起:激子-激子碰撞、激子-光学声子散射等<sup>[10,26]</sup>。基于观测到的一些实验现象,我们把室温下的  $P$  带受激发射归结于激子-激子碰撞的辐射复合(1)在低激发密度下(低于阈值密度  $I_{th}^{ex} \sim 24 \text{ kW/cm}^2$ )  $P$  带的发光强度随激发密度的平方而增加(图 8),这意味着这个辐射复合过程同时有两个激子参与(2)  $P$  带的光子能量与(1)式计算的结果非常一致(3)  $P$  带的峰值位置不随激发密度而变(图 9),表明它起源于激子的辐射复合。另一方面,注意到  $N$  带的受激发射只在激发密度高于  $I_{th}^{EHP} = 50 \text{ kW/cm}^2$  时出现。在这样高的激发密度下,晶体中载流子的密度可高达  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,其密度足以使晶体产生 Mott 相变。在这样高的载流子密度下,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电子与空穴。高密度的自由电子和空穴会形成一种叫做电子-空穴等离子体(EHP)的状态。因此,  $N$  带的受激发射可归结为 EHP 的辐射复合。在 EHP 状态下,库仑相互作用的高度屏蔽使得半导体禁带窄化。  $N$  带的峰值位置随着激发密度的红移(图 9)正说明了这一点。

### 3.2 氧化锌自组装六角晶柱的自然微谐振腔<sup>[24,29,30]</sup>

如前节所述,氧化锌的纳米晶体在高密度激发下发出很强的激子受激发射。如果我们用图 10 中插图所示的实验配置,即将激光束用柱面透镜聚焦成一条细长的光斑,从正面激发样品,并从侧面观测来

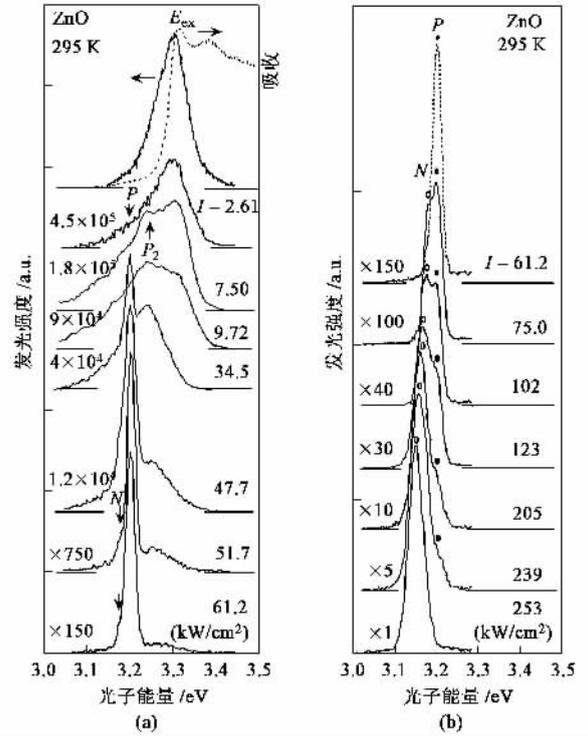


图 7 (a)上部:室温下,纳米结构氧化锌薄膜的吸收光谱以及用 He-Cd 激光激发的光致发光光谱(a)下部:氧化锌样品用三倍频 Nd:YAG 脉冲激光(355 nm, 15 ps)激发的自发辐射以及受激发射光谱( $P_2$  是由于激子-激子碰撞引起的自发辐射发光  $P$  是由激子-激子碰撞引起的受激发射)(b)在更高的激发密度下,出现了电子-空穴等离子体引起的受激发射峰( $N$ ),与  $P$  峰相比,随激发密度增加,  $N$  峰才有明显的红移

自样品的光发射,则可从发射光谱中看到很多细窄的激光发射模式。图 10 绘出了 3 个不同激发密度下的发射光谱,其激发密度分别为:阈值密度(  $I_{th}^{ex} = 40 \text{ kW/cm}^2$  )之下,阈值密度附近,以及阈值密度之上。低激发密度下, 3.2 eV 处有一个较宽的  $P_{sp}$  自发辐射带,其能量位置与前节背散射实验配置时观测到的相近。当激发密度稍高于阈值密度时(  $I = 1.02 I_{th}^{ex}$  ),可以看见  $P_{sp}$  的自发辐射带由宽变窄,并演变出一个细窄的受激发射带(  $P$  带)。  $P$  带的受激发射强度随激发密度非线性快速增长。在更高的激发密度下(  $I > 1.12 I_{th}^{ex}$  ),甚至可以观测到很锐的等能量间隔的激光发射模式。图 11 绘出了样品在 TE 和 TM 偏振模式下的发射光谱。图中可以看见,低于阈值激发密度时,观测到的自发辐射带  $P_{sp}$  宽而弱,并且其 TE 和 TM 偏振模式下的发射强度几乎是一样的。但当样品开始激光发射时,TE 偏振模式的发射处于占绝对优势的主导地位,而 TM 偏振模式的发射则受到极大的抑制。图 12 是发射光的偏振度(  $I_{TE}$

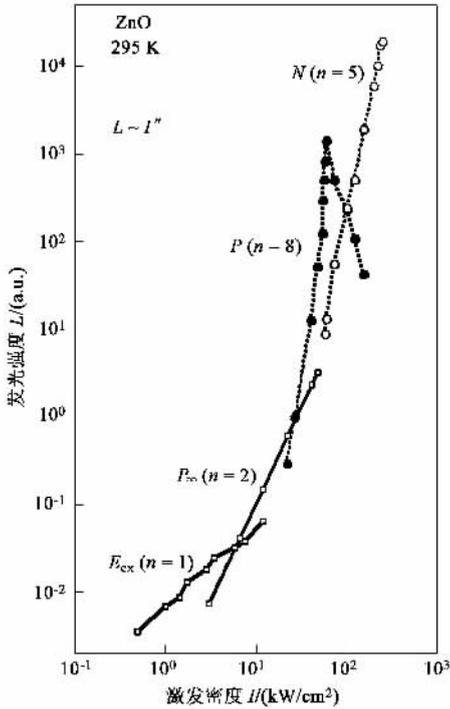


图 8 各个发射峰的发光强度与激发密度的关系

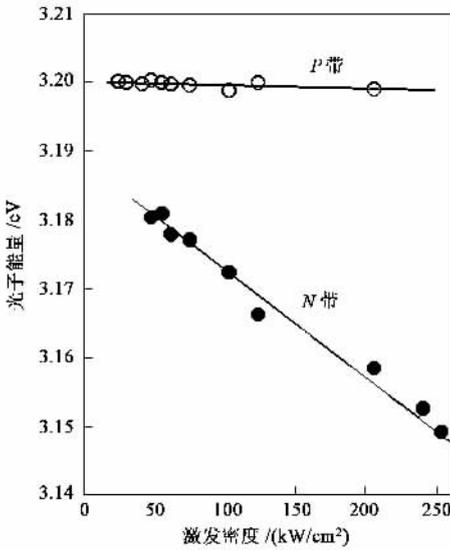


图 9 P 与 N 发射峰的光子能量与激发密度的关系

$-I_{TM}) / (I_{TE} + I_{TM})$  随激发密度变化的情况, 这里  $I_{TE}$  和  $I_{TM}$  分别是发射光在 TE 和 TM 偏振模式下的积分强度. 从图中可以看到, 低激发密度时, 偏振度很小, 当激发密度接近阈值密度时, 偏振度迅速上升并趋近于 1, 表明样品的激光发射是高度 TE 偏振的.

我们可以从光波导模式去理解样品激光发射的强偏振行为<sup>[31]</sup>. 氧化锌薄膜( 折射率  $n_2 = 2.45$  )介

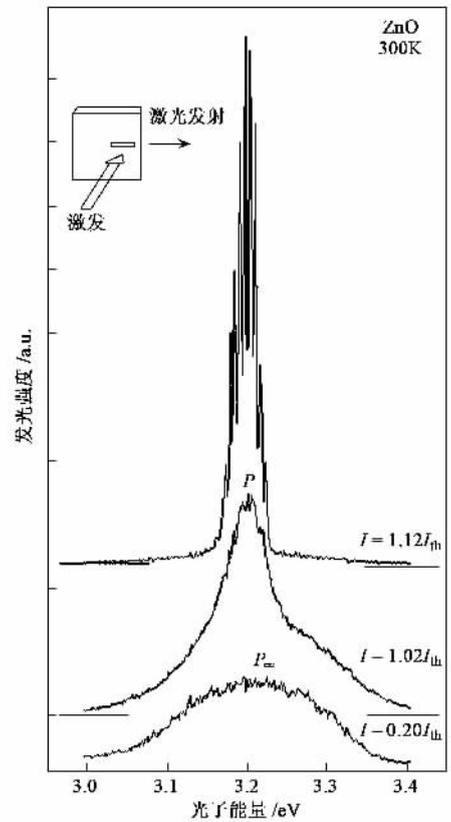


图 10 在如插图所示的实验配置下, 高激发密度时纳米结构氧化锌的紫外激光发射谱( 激光发射的阈值密度仅为  $I_{th} = 40 \text{ kW/cm}^2$  )

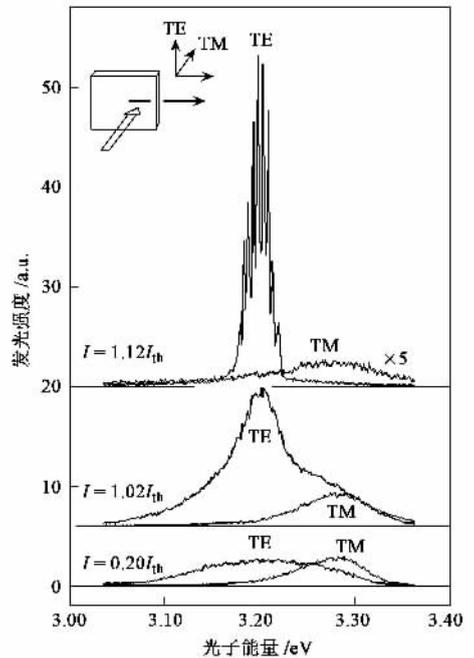


图 11 纳米结构氧化锌薄膜在激发密度分别为  $I = 0.20I_{th}$ ,  $1.02I_{th}$ ,  $1.12I_{th}$  ( $I_{th} = 40 \text{ kW/cm}^2$ ) 时, 发光的偏振特性

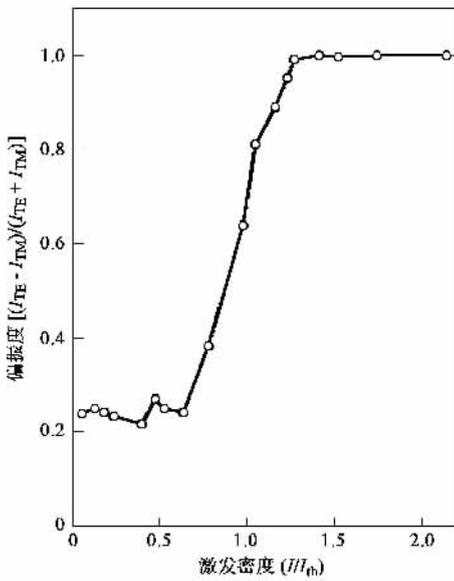


图 12 纳米结构氧化锌薄膜发光的偏振度与激发密度的关系

于空气(折射率  $n_1 = 1.0$ )与蓝宝石衬底(折射率  $n_3 = 1.8$ )之间,形成了一个很好的薄膜平面波导结构. 根据光波导原理,利用下式可以很容易地计算出  $m$  阶波导模式的有效截止波长(或有效薄膜厚度):

$$\left(\frac{d}{\lambda}\right)_{TE} = \frac{1}{2\pi\sqrt{n_2^2 - n_3^2}} \left[ m\pi + \tan^{-1} \left( \frac{n_3^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_3^2} \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

式中  $d$  是薄膜的厚度,  $\lambda$  是发射光的波长. 对于 60 nm 厚的薄膜,由(2)式可知,只有  $TE_0$  模式的波是容许的. 这就解释了为什么样品的激光发射(图 11)是强 TE 偏振的. 对薄膜平面波导的进一步研究表明<sup>[32]</sup>,波导模式中自发辐射率与  $d/\lambda$  具体的值有关. 如果  $d$  足够小,众多波导模式中只有最低阶的  $TE_0$  模式容许存在. 在这种情况下,大部分的自发辐射都集中在最低阶的  $TE_0$  模式上,其效果是受激发射强度增加以及光学增益变大,从而使得激光的阈值激发密度降低. 基于这样的波导模型考虑,应该有一个最佳的薄膜厚度使得样品具有最有效的光发射效率. 如果  $d$  减小到由(2)式决定的有效截止膜厚  $d/\lambda$  之外,发射光的强度将随之迅速变弱甚至为零. 图 13 给出了氧化锌薄膜激光发射的阈值激发密度与膜厚关系的实验数据. 图中垂直的直线是理论计算的截止厚度. 图中的激发阈值密度是在激发光斑为  $0.5\text{ mm} \times 30\text{ }\mu\text{ m}$  的几何线条时实测的数据. 从图中可以看到,阈值密度在膜厚为 55 nm 时有一个最小值. 但薄膜厚度小于 40 nm,阈值激发密度迅速

增加,而当薄膜厚度小于 30 nm 时,则很难观察到样品的激光发射现象. 这些实验现象都表明,氧化锌薄膜的激光发射与波导效应有关,而图 11 和图 13 显示的结果也与波导理论计算的结果相一致. 在很薄的样品中,未能观测到激光发射是因为氧化锌非对称的波导层太薄,使得所有波导模式都被排除在截止波长之外. 根据(2)式,有效氧化锌薄膜平面波导的截止膜厚为  $d/\lambda = 0.18$ . 相对于波长为 390 nm 的发射光波,计算的氧化锌薄膜的截止厚度为 29 nm,与实验观测值非常吻合. 对应于最低激发阈值密度的薄膜厚度 55 nm,计算的有效截止膜厚为  $d/\lambda = 0.34$ .

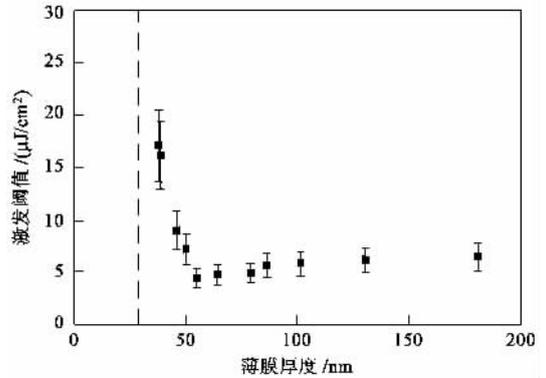


图 13 纳米结构氧化锌薄膜紫外激光发射的激发阈值与薄膜厚度的关系

再回过头来看一下图 11 的激光发射光谱. 尽管我们没有故意给样品设计激光的谐振腔,但这些等能量间隔的锐窄结构看上去很像激光谐振腔的振荡模式. 问题是,这些谐振腔的振荡模式是从哪儿来的. 为了搞清楚这个原因,我们研究了这些谱线的间隔与激发光线条长度  $L$  的关系,其结果如图 14(a)所示. 对一个长度为  $L$  的 Fabry-Perot 激光谐振腔,其振荡模式的能量间隔为  $\Delta E = (\pi ch/L)(n + E dn/dE)^{-1}$ ,这里  $E(dn/dE)$  是光折射率  $n$  随光子能量  $E$  的变化梯度. 引用文献<sup>[33]</sup>的光折射率的数据,由此式计算的结果如图 14(a)的实线所示. 由图中可见,计算结果与实验值相当一致,这意味着激光发射的谐振腔与激发光斑的细条长度直接相关. 这个微谐振腔的形成机制可作如下解释<sup>[17,24]</sup>:如 AFM 形貌图所示,氧化锌薄膜由密集的纳米六角晶柱规则排列而成. 激发光的细长激光束在细条方向上覆盖了几个或几十个这样的六角纳米晶柱,如图 14(a)所示. 被细长激发光斑覆盖住的两端晶柱相互平行的  $\{1100\}$  晶面,构成了一个天然的激光微谐振

腔. 高密度激发下, 激光束覆盖下的纳米晶柱中的激子密度很高, 光学漂白效应导致该区域晶体的光折射率减小. 这样, 被激发和未被激发的纳米晶柱之间的折射率会有一个差异, 从而在界面上会产生光学反馈. 根据这个模型, 如果激发光斑的细条不在  $\{1100\}$  晶面方向, 那么就不会有一个有效的相互平行的光反馈界面, 也就不会有激光谐振腔的纵模存在. 为证实这一模型, 我们按图 14(b) 的实验配置, 一边转动样品, 一边监测样品的激光发射强度. 结果发现, 激光发射强度随转动角度作周期性地变化, 周期为  $60^\circ$ , 这与六角晶柱的对称性相一致.

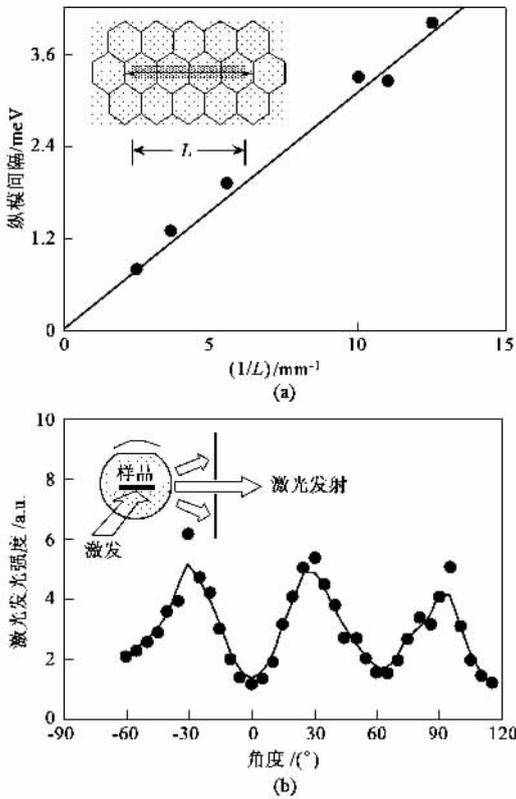


图 14 (a) 纳米结构氧化锌薄膜激光发射的纵模间隔与激发光斑的细条长度  $L$  的关系(图中实线是长度为  $L$  的 Fabry-Perot 谐振腔纵模计算结果, 插图是由纳米晶柱构成的长度为  $L$  的自然微谐振腔) (b) 将样品按图示方向转动, 样品的激光发射强度以  $60^\circ$  为周期变化

由光抽运引入的晶柱界面上的反射率  $R$  可估计如下: 对波长为  $390\text{nm}$  的光波, 氧化锌的折射率为  $n_{\text{ex}} = 2.45$ , 而远离激子共振波长的光折射率为  $1.92$ <sup>[33]</sup>. 高密度激发下, 被激发的晶柱的折射率最多可由  $2.45$  漂白减小至  $1.92$ , 这样界面上的晶柱之间会有  $\Delta n = -0.53$  的折射率差异, 从而导致界面上有一个  $R = 1.5\%$  左右的反射率.

### 3.3 氧化锌纳米晶体的光学增益<sup>[29, 31]</sup>

如上节分析, 纳米结构氧化锌薄膜中的自然微谐振腔的腔面反射率只有  $1.5\%$ . 如果晶体不具有很高的光学增益, 这么小的反射率很难解释图 10 和图 11 中激光发射谱中这么深的 Fabry-Perot 振荡调制效果. 换句话说, 激光发射谱中这么清晰的谐振腔纵模结构是氧化锌纳米晶体高光学增益的一个表现. 通过简单的计算拟合, 我们可以从这些 Fabry-Perot 振荡结构中得出氧化锌纳米晶体的光学增益. 用氧化锌纳米晶体(可视为一个简单的发光体, 发光谱带为  $P$ ) 构成一个长度为  $L$  的 Fabry-Perot 谐振腔, 其腔面的反射率  $R = 1.5\%$ , 透过腔面, 探测来自腔内发光体发光强度  $T$  将由下式给出<sup>[34]</sup>:

$$T = \frac{(1-R)^2 P}{(e^{-\frac{gL}{2}} - R e^{\frac{gL}{2}})^2 + 4R \sin^2(n_{\text{ex}} + \Delta n) \frac{2\pi L}{\lambda}} \quad (3)$$

式中  $P$  是氧化锌纳米晶体(腔内发光体)受激发射谱带,  $\lambda$  是发光波长,  $g$  是氧化锌纳米晶体的光学增益, 也是(3)式中唯一的拟合参数. 我们将拟合结果绘于图 15 中. 图的上部重新给出了  $P$  带的受激发射谱, 下部是实验的激光发射谱. 图的中间部分是,  $g = 75\text{cm}^{-1}$ ,  $150\text{cm}^{-1}$  以及  $300\text{cm}^{-1}$  时, 由(3)式计算的经过 Fabry-Perot 谐振腔调制的受激发射( $P$ )的调制谱. 由图 15 可以看见, 当  $g = 300\text{cm}^{-1}$  时, 计算的调制谱与实测的激光发射谱非常吻合. 这样, 通过简单拟合得出的结论是, 纳米氧化锌晶体的光学增益高达  $300\text{cm}^{-1}$ .

我们也可以传统的变激发长度法<sup>[23, 31]</sup>来直接测量光学增益. 用一柱面透镜把激发光束聚焦到样品表面, 成一细长条状, 并用一狭缝来调节细条的长度. 在线性增益范围, 被放大的发射光强  $I$  与激发光斑细条长度  $L$  之间的关系, 由下列著名的线性增益方程决定<sup>[35]</sup>:

$$I = \frac{I_0 \Omega}{g} [e^{gL} - 1], \quad (4)$$

式中  $g$  是光学增益系数,  $I_0$  是单位体积的自发辐射率,  $\Omega$  是固体角. 根据(4)式, 对应不同的激发光斑细条长度  $L$  以及  $L + \Delta L$ , 被放大的发光强度  $I(L)$  与  $I(L + \Delta L)$  之间有下列关系:

$$\frac{I(L, \hbar\omega)}{I(L + \Delta L, \hbar\omega)} = \frac{e^{g(L)\omega} - 1}{e^{g(L + \Delta L)\omega} - 1}. \quad (5)$$

在实验中, 我们分别测量了激发光斑的细条长为  $L$  和  $2L$  时的光发射强度. 然后利用(5)式, 得到光学

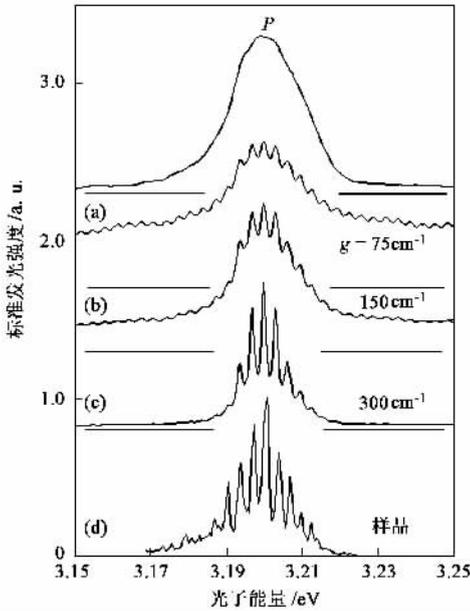


图 15 根据 (3) 式, 用光学增益系数 (a)  $70 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $150 \text{ cm}^{-1}$ , 以及 (c)  $300 \text{ cm}^{-1}$  计算的 Fabry - Perot 谐振腔调制谱 (图的上端为样品的 P 带受激发射谱, 下端为样品的激光发射谱)

增益光谱:

$$g(\hbar\omega) = \frac{1}{L} \ln \left( \frac{K(2L)}{K(L)} - 1 \right). \quad (6)$$

图 16 是用变激发长度法测量的纳米结构氧化锌薄膜(纳米晶柱直径  $55 \text{ nm}$ ) 在 4 个不同激发密度下的增益光谱. 激发密度不是很高时, 增益光谱的峰值位置与 P 带的受激发射谱峰相吻合, 且不随激发密度而变, 表明光学增益具有激子的特性. 在更高的激发密度下, 我们发现增益光谱的峰值位置随激发密度而红移(未在图 16 中给出), 这与高密度激发下的电子 - 空穴增益特性相一致. 在实验过程中, 为避免增益的饱和, 必须把激发光的细条长度调到尽可能的短. 通常我们把  $gL$  的值限制在  $gL < 5$  的范围之内. 在线性增益区间, 激发密度为  $45 \text{ kW/cm}^2$  时测量的光学增益系数为  $320 \text{ cm}^{-1}$ , 这与拟合 Fabry - Perot 振荡模式时所得到的增益相一致. 值得指出的是, 我们测量到的氧化锌纳米晶体的光学增益, 与文献报道的块状氧化锌晶体相比<sup>[14]</sup>, 要高一个数量级以上.

## 4 结论

本文总结了我们对纳米结构氧化锌薄膜室温紫外激光发射的研究工作. 纳米结构氧化锌薄膜是用激光分子束外延技术生长的. 薄膜由规则而密集排

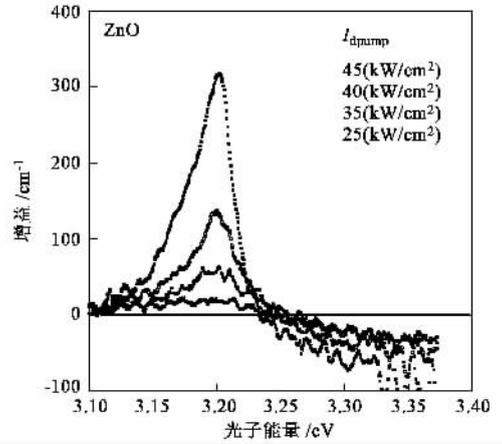


图 16 激发密度分别为  $45 \text{ kW/cm}^2$ ,  $40 \text{ kW/cm}^2$ ,  $35 \text{ kW/cm}^2$  和  $25 \text{ kW/cm}^2$  时, 测量的纳米结构氧化锌薄膜的光学增益谱

列的纳米六角晶柱组成. 文中讨论了这些纳米晶柱的形成机理, 以及由这些纳米晶柱构成的自然微谐振腔的特性. 在三倍频的 Nd:YAG 脉冲激光激发下, 这些纳米晶体可发出很强的紫外激光发射, 其光学增益高达  $320 \text{ cm}^{-1}$ , 比块状氧化锌晶体要高一个数量级以上. 实验中发现, 在不很高的激发密度下, 氧化锌纳米晶体的光学增益呈激子特性, 这与传统的半导体激光的电子 - 空穴等离子体的增益十分不同. 我们的研究工作表明, 氧化锌材料在短波长半导体光电器件方面有很高的潜在应用价值.

致谢 本工作是作者与东京工业大学 M. Kawasaki 教授和 H. Koinuma 教授, 日本理化学研究所 Y. Segawa 教授以及香港科技大学同仁 G. K. L. Wong 教授等共同研究的成果.

## 参考文献

- [ 1 ] Jeon H, Ding J, Nurmikko A V *et al.* Appl. Phys. Lett., 1990, 57: 2413
- [ 2 ] Haase M A, Qui J, De Puydt J M *et al.* Appl. Phys. Lett., 1991, 59: 1272
- [ 3 ] Morkoc H, Strite S, Gao G B *et al.* J. Appl. Phys., 1994, 76: 1663
- [ 4 ] Asif Khan M, Olson D T, Van Hove J M *et al.* Appl. Phys. Lett., 1991, 58: 1515
- [ 5 ] Strite S, Morkoc M H, J. Vac. Sci. Technol., 1992, B10: 1237
- [ 6 ] Abernathy C R *et al.* Solid-State Electronics, 1996, 39: 311
- [ 7 ] Aggarwal R L, Maki P A, Molnar R J *et al.* J. Appl. Phys., 1996, 79: 2148
- [ 8 ] Redwing J M, Loeber D A S, Anderson N G *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 1

[ 9 ] Hvam J M , Phys. Rev. ,1971 , B4 :4459 ; Solid State Commun. ,1973 ,12 95 ;Solid State Commun. ,1978 26 987

[ 10 ] Klingshirn C. Solid State Commun. , 1973 ,13 :297 ; Phys. Stat. Sol. 1975 ( b ) 71 :547 ; Phys. Stat. Sol. ,1978 89 #31

[ 11 ] Koch S W ,Haug H. Phys. Stat. Sol. ,1978 89 #31

[ 12 ] Klingshirn C. Solid State Commun. ,1973 ,13 297

[ 13 ] Klingshirn C. Phys. Stat. Sol. ,1975 ,( b ) 71 :547 ; Phys. Stat. Sol. ,1978 89 :431

[ 14 ] Hvam J M. J. Appl. Phys. 1978 ,49 :3124

[ 15 ] Koinuma H , Kawasaki M , Yoshimoto M. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. ,1996 ,379 :145

[ 16 ] Ohtomo A ,Kawasaki M ,Sakurai Y *et al.* Mater. Sci. & Eng. , 1998 ,B54 24

[ 17 ] Kawasaki M , Ohtomo A , Okubo I *et al.* Mater. Sci. & Engin. ,1998 ,B56 239

[ 18 ] Park Y S ,Reynolds D C. J. Appl. Phys. ,1967 38 756

[ 19 ] Wang N ,Fung K K , Yu P *et al.* Mater. Res. Soc. Proc. , 1998 #82 #23

[ 20 ] Narayan J ,Tiwari P ,Chen X *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1992 , 61 :1290

[ 21 ] Tersa E J , Graef M D , Clarke R D *et al.* J. Appl. Phys. , 1993 73 3276

[ 22 ] Yu P ,Tang Z K ,Wong G K L *et al.* Proc. Intl. Conf. Phys. Semicond. ,1996 2 :1453

[ 23 ] Zu P ,Tang Z K ,Wong G K L *et al.* Solid State Commun. , 1997 ,103 #59

[ 24 ] Tang Z K ,Wong G K L , Yu P *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1998 72 :3270

[ 25 ] Hvam J M. Phys. Stat. Sol. 1974 ( b ) 63 511

[ 26 ] Klingshirn C. Adv. Mater. Opt. Electron. 1994 ,3 :103

[ 27 ] Blattner G ,Klingshirn C , Helbig R *et al.* Phys. Stat. Sol. 1981 ( b ) 107 :105

[ 28 ] Gutowski J , Presser N , Broser I. Phys. Rev. ,1988 , B38 : 9746

[ 29 ] Tang Z K , Yu P ,Wong G K L *et al.* Nonlinear Optics ,1997 , 18 355

[ 30 ] Segawa Y ,Ohtomo A ,Kawasaki M *et al.* RIKEN Rev. 1997 , 17 19

[ 31 ] Yu P ,Tang Z K ,Wong G K L *et al.* J. Crystal Growth ,1998 , 184/185 601

[ 32 ] Ho S T , Chu D Y , Zhang J P *et al.* Optical Processes in Microcavities , Eds. Chang R K , Campillo A J. Singapore :World Sciencejgic ,1996 ,356

[ 33 ] Bond W L. J. Appl. Phys. 1965 36 :1674

[ 34 ] Miller D A B. IEEE ,J. Quantum Electron. ,1981 QE17 306

[ 35 ] Shakelee K L ,Nahory R E , Leheny R F. J. Lumin. ,1973 , 7 284



# 无锡市苏威试验设备有限公司

WUXI SUWEI TESTING EQUIPMENT CO., LTD.

苏威公司是一家集科研、设计及制造各类模拟气候环境试验设备的专业性企业。本公司现已通过 ISO 9001:2000 质量管理体系认证。产品有：步入式恒温试验箱、高低温、高低温湿热、高低温交变湿热、恒定湿热、高温恒温、盐雾腐蚀、滴水淋雨、紫外灯(氙灯)耐气候、砂尘、霉菌、振动、跌落等试验设备。

<http://www.wxsuwei.com>



GDJS-系列

高低温交变湿热试验箱



GDJS-系列

高低温交变湿热试验箱



GDJS-系列

高低温交变湿热试验箱



YWX/Q-系列

盐雾腐蚀试验箱

地址：无锡市石塘湾工业园  
电话：0510-2266882(总机)  
邮编：214185

销售热线：0510-3263008 3263018  
传真：0510-2266881  
手机：0-13906197780

北京办事处：010-68633994 13671120840  
广州办事处：020-86259303 13672423931  
西安办事处：029-87441566 13689268474