

上.我们自行研制的我国第一台激光原子力显微镜,和与中国科学院物理研究所合作研制的低温扫描隧道显微镜^[10]很好地反映了这一趋势.这些新型显微仪器集精密机械、电子、光学、计算机技术等多学科知识于一体,其性能达到国际先进水平,并且分别于1992年12月和1993年5月通过中国科学院组织的院级鉴定.这些新型系列显微仪器的研制成功,不仅从无到有,代表了我国在这一高技术领域的研究水平,而且为深入开展扫描探针显微学的应用研究奠定了必要的物质基础.

3 展望

毫无疑问,扫描探针显微学这一新的微观分析方法一经与材料科学中的重要内容相结合,将对材料表面的物理和化学性质的深刻认识产生积极的推动作用.如何拓展扫描探针显微技术的研究范围和内容,不失时机地在材料科学、生物学、表面科学、纳米科技等学科的前

沿领域抢先取得突破,对于促进我国在这一领域工作的开展以及取得国际水平的研究成果都具有非常重要的意义.

参 考 文 献

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta.*, **55** (1982), 726.
- [2] 白春礼,扫描隧道显微术及其应用,上海科学技术出版社,(1992).
- [3] A. E. Dorothy, Y. Guoliang, C. S. Holly et al., *Science*, **266**(1994),1562.
- [4] W. L. Shaiu, D. D. Larson, J. Vesenka et al., *Nucl. Acids. Res.*, **21**(1993),99.
- [5] R. B. Proksch, T. E. Schaffer, B. M. Moskowitz et al., *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995),2582.
- [6] J. Guo, Y. Xu, Y. Li et al., *Chemical Physics Letters*, **195** (1992),625.
- [7] 田芳、王乃新、白春礼,材料研究学报,**10**(1996),561.
- [8] C. Bai, T. Hashizume, D. - R. Jeon *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**(1993),525.
- [9] P. - C. Zhang, C. Bai, Y. - M. Huang et al., *Scanning Microscopy*, **9**(1995),981.
- [10] F. Cao, C. Dai, Z. Chen et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**(1994),1927.

- 族半导体激光器的新材料——ZnO 量子点 *

柯 炼 缪熙月 魏彦峰 王 杰 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

摘 要 介绍了研制 - 族半导体激光器方面的一个新途径——自组织生长 ZnO 量子点微晶结构. ZnO 已经实现了室温下光泵激发的受激发射. 它将是继 - 族硒化物、 - 簇氮化物之后的又一种半导体激光器材料.

关键词 量子点, ZnO, 受激发射

ZnO QUANTUM DOTS —— A NOVEL MATERIAL FOR THE FABRICATION OF - SEMICONDUCTOR LASERS

Ke Lian Miao Xiyue Wei Yanfeng Wang Jie Wang Xun

(State Key Laboratory for Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Self - organized ZnO quantum dots, a novel material for - semiconductor lasers are discussed. Stimulated emission from ZnO by optical pumping has been realized at room tem

* 1998 - 03 - 06 收到初稿, 1998 - 05 - 06 修回

perature. This kind of material will be another candidate for semiconductor lasers besides - se-
lenides and - nitrides.

Key words quantum dots, ZnO, stimulated emission

近年来,蓝绿激光器成为半导体激光器研究中的一个热点.早在1991年美国3M公司首先实现了 - 族 ZnSe 基量子阱激光器的 77 K 脉冲工作^[1],在国际上引起轰动.以后美国的 Brown - Purdue 大学联合研究组、荷兰 Philips 公司和日本 Sony 公司等先后实现了激光器的室温连续工作,到1996年时,Sony公司以 ZnSe/ ZnCdSe 为量子阱,ZnMgSSe 为限制层的 - 族蓝绿激光器室温连续工作寿命达到100h,但是 ZnSe 基激光器的发展并不像人们原先的预期那样迅速.激光器的工作寿命从1h提高到100h 整整花费了近5年时间,而要进一步提高,难度很大.其主要原因在于 ZnSe 是一种离子性强共价性弱的晶体,它很“软”,极易产生损伤.在受激发射运行时,容易因温度升高而造成缺陷的大量增殖. ZnSe 材料的这种固有缺点使人们对它作为蓝绿激光器的前景产生了很大的疑虑,特别是1996年以后,随着 GaN 蓝色发光二极管和激光二极管的出现,ZnSe 材料系列的前景变得更加暗淡.自从 GaN 激光器实现了室温连续工作后,对 ZnSe 体系在蓝绿激光器方面持消极的观点已占了上风.

- 族半导体在蓝绿激光器方面的研究是否已经陷入绝境了呢?除了一些研究组还在继续改进 ZnSe 的外延材料质量(如采用 ZnSe 单晶作衬底,减小 ZnSe/ GaAs 界面的失配位错)、提高 p 型掺杂浓度、改进电极的欧姆接触外,目前还有两条新的尝试途径.其一是用硫化物 ZnMgBeSe(这在本刊1997年第8期上已作过报道),但由于 Be 有毒,使不少人望而生畏,不敢尝试.第二种途径是采用 ZnO 材料,这是本文所要介绍的.

1 ZnO 材料的基本特性

宽禁带 ZnO 半导体为直接带隙,室温带隙

为 3.37eV,且束缚激子能高达 60meV,是一种具有很大潜在应用价值的紫外半导体光电器件材料.许多年前,在低温条件下已经观察到了 ZnO 体材料中由电子束激发的受激发射,但是由于受激发射的强度随温度的升高而很快淬灭,因而 ZnO 作为光电子材料长期以来一直受到人们的冷落.近年来随着 GaN 体系火热起来,ZnO 材料又被用来作为 GaN 外延层与 SiC 衬底间的缓冲层^[2].这是因为它具有下面几个基本性质:(1) ZnO 与 GaN 具有相同的纤锌矿型晶格结构,其 a 轴晶格常数为 0.325nm,与 GaN 的晶格失配小于 2%,其 c 轴晶格常数为 0.527nm;(2) ZnO 的 n 型掺杂浓度可达 $10^{19}/\text{cm}^3$,迁移率为 $260\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,具有良好的电学特性;(3) 根据电子亲和势和能带偏移的共同阴离子规则,ZnO 的导带底比 GaN 和 SiC 的导带底分别低 0.7eV 和 0.4eV,所以用它作为 GaN 与 SiC 之间的缓冲层,不会造成阻挡电子运动的势垒,而在通常的 GaN/ AlN/ SiC 结构中,缓冲层 AlN 与 GaN 和 SiC 的导带偏移分别为 2.1eV 和 2.4eV,缓冲层 AlN 成为一个很高的电子势垒;(4) ZnO 相对于氮化物半导体来说,材料比较软,切变模量较小,用其作缓冲层时,可以使晶格失配引起的位错不向 GaN 有源层延伸.

2 ZnO 的外延生长

由于 ZnO 体材料中的缺陷较多,只能实现低温条件下的受激发射,因此 ZnO 体材料用在器件上是不适宜的.为了提高晶体质量和束缚激子能,就必须应用外延薄膜或低维量子结构.到目前为止,成功地生长出高质量的 ZnO 都是采用 MBE 技术.生长 ZnO 的衬底都是(0001)的 Al_2O_3 .虽然 ZnO 与 Al_2O_3 的晶格失配度达 16%,但应变释放可导致三维生长出 ZnO 量子

点. MBE 生长 ZnO 过程中一个最大的难题是 O_2 进入生长室. 以下简要介绍一下两种生长 ZnO 的 MBE 技术.

2.1 加微波的 MBE 技术

由于氧气分子的结合能高达 5.16eV , 传统的 MBE, CVD 等生长材料的方法都很难使氧气分子分解为氧原子, 并且受系统条件的限制, 很难提高 O_2 的流量, 因此制备出的 ZnO 体材料的质量不是很高. 要想制备出高质量的 ZnO 材料, 一种最简单的方法是在氧气与 Zn 反应之前使氧分子分解为氧原子, 并且这样还可以减小 O_2 的流量. 日本东北金属材料研究所的一个小组巧妙地用微波的方法使氧分子离化为等离子体后再通入生长室, 微波源的功率为 120W , 气体的流量由一漏阀控制. 衬底选用 (0001) 蓝宝石, 生长温度保持为 $500\text{—}550$ [31].

2.2 L - MBE 生长技术

另外一种生长技术是用大功率的激光烧蚀纯度为 99.999% 的 ZnO 靶, 使 ZnO 溅射到温度为 500 的 (0001) 蓝宝石衬底上. 在生长的过程中, 由于激光的功率很大, 靶的局部温度很高, ZnO 的分解是难免的. 为了保证晶体的质量, 生长室内要求富氧的气氛. 一般可采用通入束压为 $1.33 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 氧气的办法.

以上两种方法外延 ZnO 在蓝宝石上都是采用 S - K 生长模式. 高能电子衍射监控整个生长过程. 在外延 ZnO 的起始阶段, 细条纹状的 RHEED 图样说明生长模式为二维层状生长. 随着 ZnO 厚度的增加, 外延层中的应变能积累到一定程度后会通过位错的方式释放出来, 这样就形成了三维生长核. 此时, RHEED 图样上会有点分布在细线上, 见图 1 [31]. 外延 ZnO 的 $[21\bar{1}0]$, $[11\bar{1}0]$ 晶向分别平行于 Al_2O_3 的 $[1\bar{1}00]$, $[1\bar{2}10]$ 晶向. ZnO 的厚度为 55nm 时, 从原子力显微镜的图像上可看到由三维生长而形成的有规律排列的岛状微晶, 直径约为 50nm , 涨落为 10% . 与体材料相比, 以上两种方法降低了杂质和缺陷的浓度, 使受激发射在室温条件也能出现. 这里需要说明的是, 在 GaAs

衬底上生长 InAs 时, 两者晶格常数相差 7% , 当 InAs 层厚度约为 0.5nm 时, 即开始成岛, 而 ZnO 与 Al_2O_3 之间失配达 16% 时, 成岛的临界厚度却为 55nm , 这可能是由 ZnO 的表面能 Al_2O_3 衬底的表面能以及两者之间的界面能这 3 种因素决定的.

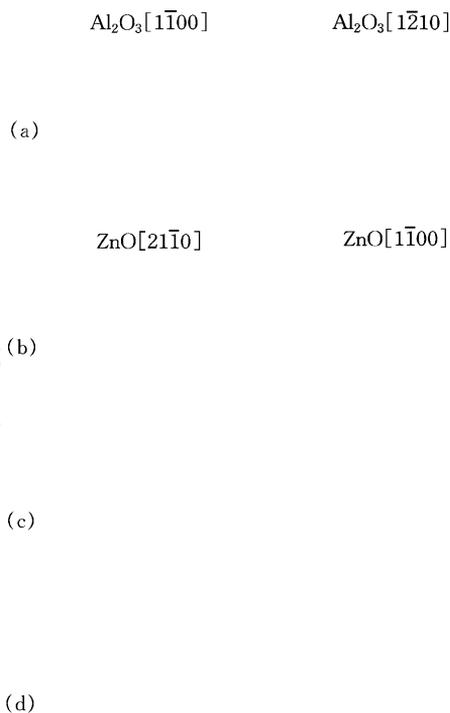


图 1 ZnO 外延层的 RHEED 图样

(a) 退火处理后 (0001) 蓝宝石衬底;

(b) 生长 10min ; (c) 生长 20min ; (d) 生长 1h .

(生长速率为 $1.5\text{nm}/\text{min}$)

3 ZnO 量子点的光学特性

虽然 ZnO 的带隙为 3.37eV , 且在低温下实现了受激发射, 但在室温下从未观察到受激发射, 因此不被人们关注. 成功地生长出 ZnO 量子点后, 人们观察到了在室温下激子束缚能为 60meV 的光泵受激发射. 如此之高的激子束缚能将大大降低低温下的激射阈值. 下面我们将简要介绍一下 ZnO 量子点的光泵受激发

射^[4].

激发光源的 cwHe - Cd(355nm, 15ps) 激光器. 在不同的激发强度下, 可以观察到不同的复合过程, 如图 2 所示^[4].

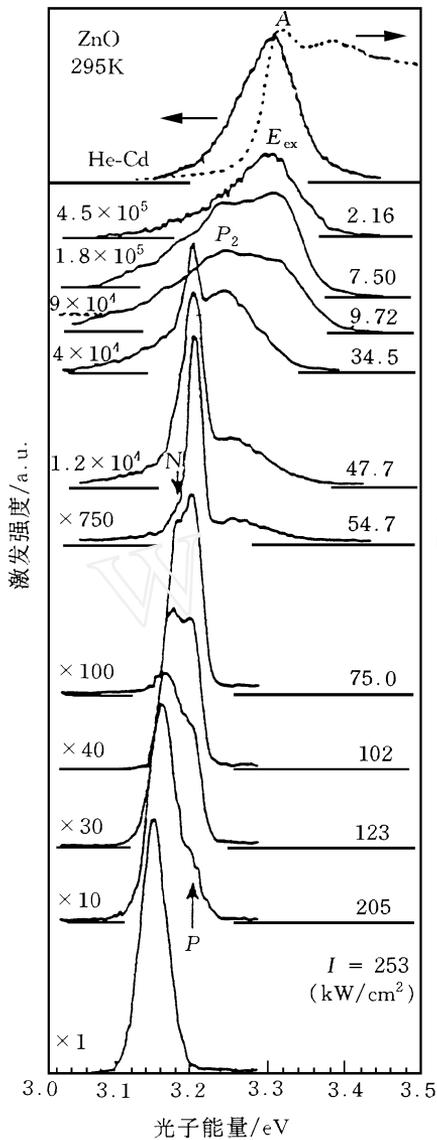


图 2 不同激发强度下的受激发射峰

图 2 中自由激子峰 A 对应低强度激发时自由激子受激发射峰 E_{ex} . 在激发强度较高的情况下, 自由激子峰逐渐被一新的低于 E_{ex} 约为 70meV 的 P_2 峰所代替, 此峰是两激子碰撞过程中的自发辐射峰, 其强度随光泵强度的增加而线性增加. 在两激子碰撞过程中, 其中一个激子从另外一激子处吸收能量而跃迁到高能态

P_n , 激子从不稳定的高能态跃回基态时释放出一个光子.

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

$$(n = 2, 3, 4, \dots)$$

其中 E_b^{ex} 60meV 是 ZnO 的激子束缚能, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度. 当光泵强度达到阈值 I_{th}^{ex} 24kW/cm², 新的受激发射峰 P 逐渐代替 P_2 峰, 进一步增加光泵强度至阈值 $I_{th}^{EHP} = 50kW/cm^2$ 时, 新的受激发射峰 N 会出现. 受激发射强度 L 与光泵强度 I 的关系见图 3^[4], 当激发强度超过阈值 I_{th}^{EHP} 后, 峰 P 的强度随激发强度的升高而降低, 这是因为激发光源太强, 以致产生高浓度的等离子体.

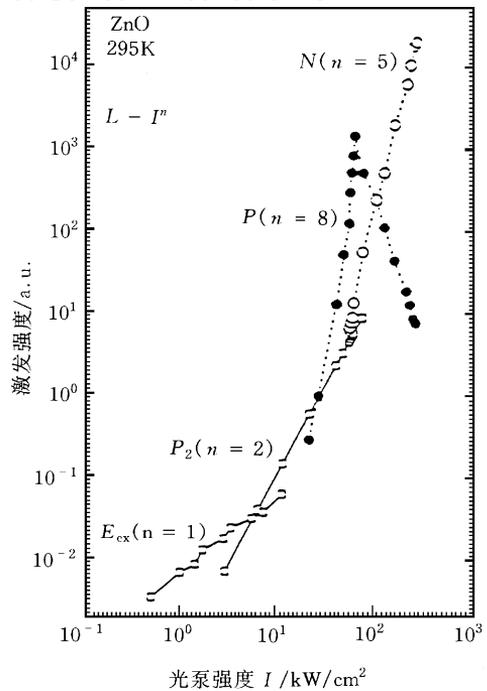


图 3 受激发射峰的强度随光泵强度的变化

4 结束语

ZnO 具有宽的带隙、很高的化学稳定性和热稳定性, 在大气中不易被氧化, 与 - 族氮化物和 - 族的硒化物相比, 其材料的稳定性是其他材料所无法比拟的. 高达 60meV 的束缚激子能再加上量子限制效应, 使得此种材料

制成的紫外二极管或紫外激光器的潜在应用价值很大. 在室温下观察到用光泵激发的受激发射使人们对 ZnO 的研究兴趣更浓厚. 虽然生长更高质量的 ZnO 还有待进一步研究,但其作为继 - 族氮化物和 - 族的硒化物之后又一新的宽禁带半导体激光器件材料已经显示出其独特的优越性.

参 考 文 献

- [1] M. Haase et al. , *Appl. Phys. Lett.* , **59**(1991) ,1272.
 [2] M. A. L. Johnson , Shizuo Fujita , W. H. Rowland et al. , *J. Electronic Materials* , **25**(1996) ,855.
 [3] Y. F. Chen , D. M. Bagnall , Z. Q. Zhu et al. (to be published) .
 [4] P. Yu , Z. K. Tang , G. K. L. Wong et al. , Eds. M. Scheffler , R. Zimmermann , 23rd Intern. Conf. on the Physics of Semiconductor , World Scientific , (1996) ,1453.

(上接第 43 页)

- [17] U. R. Potheckamury , G. V. Barbosa-Canovas et al. , *Food technology* , No. 12 , (1993) ,85.
 [18] Q. Zhang , A. M. Gonzalez , G. V. Barbosa-Canovas et al. , *Transactions of the ASA E* , No. 2 , (1994) ,581.
 [19] 刘颂豪、孟耀勇 , *物理* , **21**(1992) ,516.
 [20] Chen Zhengu , *Laser Biology* , **3**(1992) ,99.
 [21] 李俊亨、梁宏 , *激光医学* , 科学出版社 , (1989) ,1.
 [22] 郑得连 , *医学超声原理与仪器* , 上海交通大学出版社 , (1990) ,277.
 [23] Grant. Morris , Mc Iellan , *Trends in Biotechnology* , **8** (1990) ,293.
 [24] 张秀华 , *生物学通报* , **30**(1995) ,95.
 [25] 刁岗 , *生物物理学报* , **8**(1992) ,512.
 [26] A. M. Kuzin et al. , *Environmental and Experimental Botany* , **26**(1986) ,163.
 [27] 林廷安等 , *北京农业大学学报* , **18**(1992) ,360.
 [28] 薛华等 , *生物化学与生物物理进展* , **18**(1991) ,234.
 [29] 国家自然科学基金委员会 , *生物物理学* , 科学出版社 , (1995) ,95.
 [30] B. J. Sedlak , *Genetic Eng. News* , No. 1 , (1995) ,8.
 [31] 陈进国、石峰等 , *生物物理学报* , **10**(1995) ,119.
 [32] F. Abeles. , *Ann. Rev. Plant Physiol.* , **37**(1986) ,49.
 [33] F. A. Popp et al. , *Recent Advances in Biophoton Research and Its Application* , World Scientific , Singapore , (1992) ,1.

(上接第 57 页)

- [4] G. M. D Ariano , H. P. Yuen , *Phys. Rev. Lett.* , **76** (1996) ,2832.
 [5] H. Barnum , G. M. Caves , C. A. Fuchs et al. , *Phys. Rev. Lett.* , **76**(1996) ,2818.
 [6] C. H. Bennett , G. Brassard , N. D. Mermin , *Phys. Rev. Lett.* , **68**(1992) ,557.
 [7] C. H. Bennett , *Phys. Rev. Lett.* , **68**(1992) ,3121.
 [8] A. Ekert , B. Huttner , G. M. Palma et al. , *Phys. Rev. A* , **50**(1994) ,1047.
 [9] V. Buzek , M. Hillery , *Phys. Rev. A* , **54**(1996) ,1844.
 [10] D. Mozyrsky , V. Privman , M. Hillery , *Phys. Lett. A* , **226**(1997) ,253.
 [11] N. Gisin , B. Huttner , *Phys. Lett. A* , **228**(1997) ,13.
 [12] M. Hillery , V. Buzek , *Phys. Rev. A* , **56**(1997) ,1212.
 [13] D. Drug , D. P. DiVincenzo , A. Ekert et al. , LANL e-print quant-ph/9705038 , to appear in *Phys. Rev. A* .
 [14] N. Gisin , S. Massar , *Phys. Rev. Lett.* , **79** (1997) , 2153.
 [15] 吴河浚、郭光灿、祝钧 , *量子光学学报* , **2**(1996) ,47.
 [16] B. Schumacher , *Phys. Rev. A* , **51**(1995) ,2738.
 [17] L. M. Duan , G. C. Guo , LANL e - print quant - ph/9704020 , *Phys. Lett. A* , (1998) ,in press.
 [18] L. M. Duan , G. C. Guo , *Phys. Rev. Lett.* , **80**(1998) , 4999.
 [19] M. A. Nielsen , I. L. Chuang , *Phys. Rev. Lett.* , **79** (1997) ,321.