

## 新型半导体激光器——ZnO 紫外激光器\*

张德恒 王卿璞

(山东大学物理系 济南 250100)

**摘 要** 最近人们发现在室温下 ZnO 薄膜能产生强烈的光受激辐射,这表明此种材料可用于制造紫外光半导体激光器,此种激光器在光信息存贮上有广泛应用.文章介绍了最近几年来用不同方法制备的 ZnO 薄膜的光受激辐射的研究进展.

**关键词** ZnO 薄膜,紫外激光器

## A TYPE OF NEW LASER——ZnO UV LASER

ZHANG De-Heng WANG Qing-Pu

(Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract** In recent years it has been observed that strong stimulated emission can be produced films at room temperature in ZnO, which could thus be used to make semiconductor UV lasers. This type of laser has wide applications in data storage. In this paper the stimulated emission in ZnO films prepared by different techniques is reviewed.

**Key words** ZnO films, UV laser

随着信息技术的飞速发展,以光电子和微电子为基础的通信和网络技术已成为高新技术的核心.半导体激光器作为信息技术的关键部件使得光纤通信得以普及,使得以光盘为主的信息存储技术及复印技术不断更新换代.对于光盘存储技术,光盘的信息存储密度反比于激光束聚焦后光束的直径,而该直径又正比于激光的波长.因此,为提高光信息存储密度,应使用波长尽可能短的激光器.20世纪70年代,曾用波长为632.8nm的氦-氖激光器作光盘机的光源.但这种激光器因体积庞大、需高压电源、寿命短和不能调制等缺点而很快被波长为780nm的半导体激光器所代替.随着分子束外延和MOCVD技术的发展,用AlGaInp/InCaP制成的波长为670—690nm的半导体激光器很快进入市场,从而使光盘存储密度大大增加.目前科学家正在寻找更宽禁带的半导体材料以制造波长更短的半导体激光器.科学家的努力已取得极大的成功,近年来人们已制造出GaN,ZnSe等蓝光材料,并用这些材料制成高效率的蓝光发光二极管和激光器.从而使GaN被认为是第三代半导体材料的代表.蓝光发光二极管制造可使全色显示成为可能,用GaN制造出的蓝光激光器可代替AlGaInp/InCaP激光器,使光盘的光信息存储密度大大提高,这将极大地推动信息技术的发展.但

这些蓝光材料也有明显的不足,ZnSe激光器在受激发射时容易因温度升高而造成缺陷的大量增殖,故其寿命很短.制造GaN材料的困难一是需要极昂贵的制造设备,二是缺少合适的衬底材料,三是需要在高温下制造,四是薄膜生长的难度较大.如能找到性质与GaN相近的发光材料,并克服GaN材料的不足,将具有重要意义.ZnO材料无论是在晶格结构、晶格常数还是在禁带宽度上都与GaN很相似,对衬底没有苛刻的要求,而且很易成膜,被认为是很有前途的材料.同时,ZnO材料在室温下具有高的激子束缚能(约60meV),在室温下该激子不被电离,激发发射机制有效.这将大大降低低温下的激射阈值.

早在30年前,人们已发现在电子束的抽运下,体材料的ZnO在低温下会产生受激辐射<sup>[1]</sup>,但其辐射强度随温度的升高而迅速衰减.这限制了该材料的使用.近年来,随着分子束外延和MOCVD技术的发展,人们可以制备出结构更加完善的ZnO单晶外延薄膜,从而使ZnO在常温下产生受激辐射变为可能,这就为制造ZnO紫外半导体激光器奠定了基

\* 国家自然科学基金(批准号:60076006)、教育部博士点基金资助项目

2001-02-05收到初稿,2001-04-13修回

础.近年来,几个研究小组,如美国 Wright 州立大学的 Reynolds 等<sup>[2]</sup>,日本物理化学研究所 Segawa 等<sup>[3]</sup>,香港科技大学 P. Zu 等<sup>[4]</sup>,日本 Tohoku 大学材料研究所的 Bagnall 等<sup>[5]</sup>,都报道了一种新型的 ZnO 半导体激光器.这种在基片上制造的激光器能产生迄今为止最短波长——紫外光的辐射.此成果引起科学家的极大关注,物理学家 Robert<sup>[6]</sup>在 Science 上发表重要评论对此给予高度评价.认为这是一个极其重要的工作,它将开辟一个新的研究方向.

D. C. Reynolds 等人<sup>[2]</sup>是近年来最先报道 ZnO 薄膜光抽运激光器的作者.他们的 ZnO 薄膜是用气相外延法生长的,薄膜生长后取其晶面组成光谐振腔,样品的厚度为  $1\mu\text{m}$ ,宽度为  $1\text{mm}$ .他们用波长为  $3250\text{\AA}$  输出功率为  $40\text{mW}$ 、光束直径为  $1.2\text{mm}$  的 He - Cd 激光器作激发光源,抽运功率为  $4\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  时在  $2\text{K}$  的低温下观察到 ZnO 薄膜强的受激辐射.

几乎与 D. C. Reynolds 等人同时, Y. Segawa 等人<sup>[3]</sup>在室温下观察到 ZnO 薄膜中强的受激辐射.他们的薄膜是用激光分子束外延方法在蓝宝石衬底上制造出来的.他们用 KrF 激光器 ( $254\text{nm}$ ,  $10\text{Hz}$ ,  $20\text{ns}$ ) 烧蚀一纯度为  $99.999\%$  的 ZnO 陶瓷靶作为原材料.薄膜沉积时衬底温度为  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,基础压强为  $6.65 \times 10^{-7}\text{Pa}$ ,薄膜厚度在  $50\text{—}500\text{nm}$  之间. X 射线衍射观察表明,他们制备的 ZnO 薄膜具有六角密排结构且  $c$  轴垂直于蓝宝石衬底. AFM 影像也显示样品是六角形状的纳米微晶的集合体, ZnO 的六角面响应于  $\{1100\}$  面.他们用  $20\text{mW}$  的 He - Cd 激光器作光抽运源,观察样品产生的受激辐射.发现在低于  $70\text{K}$  的低温下发射谱中束缚激子线占主导地位,在大约  $100\text{K}$  出现自由激子发射,而且由于带隙的温度依赖性,自由激子线移向低能方向.一直到室温受激辐射依然可以被观测到.当样品被短激光脉冲激发时 ( $355\text{nm}$ ,  $55\text{ps}$ ),不但在室温下可观察到强的  $P_2$  和  $P$  线,而且还可观察到  $P$  线的精细结构.这种精细结构来自于标准法布里 - 珀罗激光谐振腔模式.谐振模式和阈值的存在清楚地表明, ZnO 薄膜的激射来自于激子与激子的碰撞过程.他们还发现激射阈值依赖于光激发方向,当垂直于样品晶面激发时,激射阈值较低,然而当激发旋转  $30^\circ$  时,阈值增加近一个数量级.

P. Zu 等人<sup>[4]</sup>用激光分子束外延的方法生长出的 ZnO 薄膜不但能产生强烈的自发辐射,还能产生显著的受激辐射.他们也用三倍频 Nd:YAG 激光器 (重复频率是  $10\text{Hz}$ ,脉冲宽度是  $15\text{ps}$ ) 作为光抽运

源.在不同强度的光激发下,其自发辐射和受激辐射谱如图 1(a) 所示.作为参考,在该图顶部给出了在  $325\text{nm}$  He - Cd 激光器激发下样品的吸收谱和荧光谱.可以看出,随光抽运强度的增加,自发自由激子发射带  $E_{\text{ex}}$  展宽,而且在  $E_{\text{ex}}$  带  $70\text{meV}$  以下出现一新的发射带  $P_2$ .激子带  $E_{\text{ex}}$  的强度随光激发强度呈线性增长,而  $P_2$  带的强度随光激发强度呈二次方增长.他们把  $P_2$  带归于激子碰撞过程引起的辐射复合.他们还发现当光抽运强度大于阈值  $24\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,一个新的非常窄的发射峰从  $P_2$  带的低能肩部出现,该  $P$  峰强度的增加比激发强度的 7 次方还快,且该  $P$  峰的位置不随光激发强度而移动.这说明在他们的样品中存在受激辐射.他们也认为受激辐射  $P$  带是由于激子与激子的碰撞过程引起的,在此过程中,一个激子被散射到  $n = \infty$  的状态.当再增加光抽运强度使其大于另一阈值  $50\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,  $P$  峰带强度变弱,在其低能侧一个新的受激峰  $N$  出现,并且该  $N$  峰的位置随着光抽运强度的增加向低能端移动(较高激发强度下的光致发光谱由图 1(b) 给出).他们认为  $N$  带是由于电子 - 空穴等离子体中的电子 - 空穴复合产生的,  $N$  带出现红移是带隙重整化效应的结果.

日本东京大学材料研究所 Bagnall 等人<sup>[5]</sup>报道了用微波等离子体加强 MBE 方法在蓝宝石衬底 ( $0001$ ) 方向上外延生长出高质量的 ZnO 外延层中的受激辐射.其辐射强度明显高于其他的报道.他们把制备好的外延层样品劈裂成长度约为  $5\text{mm}$  的激光棒,其谐振腔的长度在  $300\text{—}1000\mu\text{m}$  的范围.他们用波长为  $355\text{nm}$  的高强度 Nd:YAG 激光通过三倍频作为光抽运测试了薄膜的受激辐射特性(光源重复频率是  $10\text{Hz}$ ,脉冲宽度是  $6\text{ns}$ ),给出了在激发强度为  $198\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}\text{—}1.32\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$  范围激光发射谱随光激发强度的变化(如图 2).他们认为当光激发强度低于  $240\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,其发光来源于自由激子,在此范围内的辐射为自发辐射.当激发强度高于  $240\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,位置在  $3.067\text{eV}$  处的发光峰快速增长,伴随着此发光峰超线型增长输出强度的线宽变窄,从  $214\text{meV}$  变到  $73\text{meV}$ ,此阶段的发光变成受激辐射.当光激发强度从  $660\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$  增加到  $1.32\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,激光输出强度增加 10 倍,激光峰移到  $3.032\text{eV}$ ,而且发光峰的宽度扩展到  $83\text{meV}$ .

H. Cao 等人<sup>[7]</sup>用 KrF 激光器 ( $248\text{nm}$ ) 在超高真空 ( $10^{-8}\text{Torr}$ ,  $1\text{Torr} = 133.332\text{Pa}$ ) 系统中烧蚀氧化锌

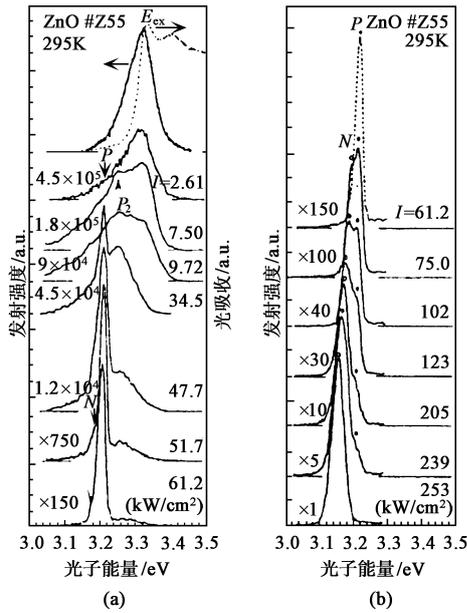


图 1

(a) 上端曲线是在 325nm He - Cd 激光器激发样品的吸收谱, 下端曲线为自发发射和受激发射谱; (b) 较高激发强度下的光致发光谱

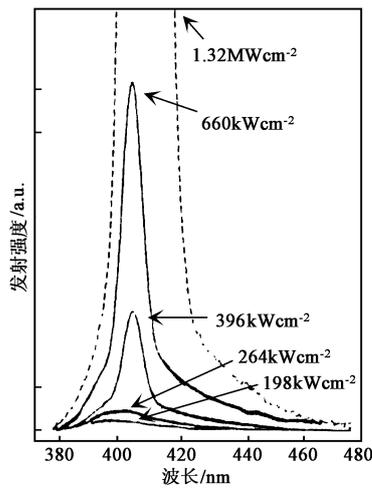


图 2 激发强度从  $198\text{k W}\cdot\text{cm}^{-2}$  增加到  $1.32\text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, Bagnall 的 ZnO 膜室温下的发光谱

靶, 在石英衬底上淀积出氧化锌膜. X 射线衍射和透射电镜都显示他们所沉积的膜为多晶结构, 其晶粒排列杂乱无序, 晶粒的尺寸在 50—100nm 之间. 特别令人感兴趣的是他们在这种高度无序的薄膜中得到高强度的受激辐射. 他们也用 355nm 的三倍频 Nd: YAG 激光器(频率是 10Hz, 脉冲宽度是 15ps) 作光抽运源聚焦后垂直入射到样品表面的一小区域. 不同激发强度下样品的光发射谱如图 3 所示. 在低激发强度的范围内, 发光谱为宽的自发辐射峰. 随着光抽

运功率增加, 发射峰变窄, 当激发强度超过一阈值时, 非常窄的发射峰出现在发射谱中. 当光抽运功率再继续增加时, 出现更加尖锐的发光峰. 这时发射谱的线宽小于 0.4nm, 窄于自发辐射线宽的 1/20, 这时产生的光发射为受激辐射, 辐射为强偏振光. 这种多晶膜中的受激辐射显示它与传统激光器有显著的不同: (1) 在各个方向都能观察到激光发射, 且发射谱随观察角度而变; (2) 光抽运强度的阈值依赖于激发面积, 随激发面积减少, 激射阈值密度增加, 当激发面积减少到一个临界值时, 激发谐振停止. 他们制备的这种 ZnO 多晶膜具有较大的光增益(增益系数大于  $100\text{cm}^{-1}$ ). 他们认为, 这种激光器的激发机理是在晶粒高度无序的材料中由于强烈的光散射自发形成的谐振腔引起的. 在随后的研究中, H. Cao 等人<sup>[8]</sup> 又进一步研究了在他们制备的 ZnO 多晶膜中外部反馈对无规激光器的作用, 发现重新注入到散射形成的谐振腔的光对无规激光的模式、强度和阈值的强烈影响.

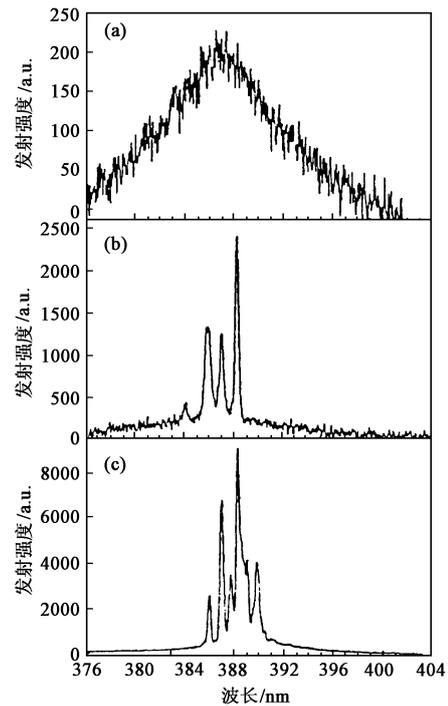


图 3 不同激发强度下的光发射谱

(a)  $330\text{k W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (b)  $380\text{k W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (c)  $600\text{k W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 激发面积是  $100 \times 40\mu\text{m}$

Sunglae Cho 等人用简单的锌膜氧化法在石英衬底上制备出 ZnO 薄膜也能产生受激辐射. 他们也发现在低抽运光强下, 只能观察到自发辐射峰, 当抽运强度超过一阈值时, 自发辐射的宽峰带变成许多小

尖峰,受激辐射产生.产生受激辐射的光抽运激发强度为  $9\text{ MW/cm}^2$ .

用不同方法制备的 ZnO 薄膜无论其结构是单晶还是多晶,都有可能产生受激辐射,因而可用以制备 ZnO 激光器.但用 MBE 和 MOCVD 方法制备的薄膜大多为具有择优取向的单晶膜,具有好的受激辐射特性,似乎是制备 ZnO 激光器的好材料.用其他方法生长的 ZnO 为多晶薄膜,缺陷较多,虽然也发现了其中的受激辐射,但其受激辐射强度明显不如单晶薄膜.

近几年来,对 ZnO 薄膜材料的光受激辐射的研究有很大进展,所制备出的 ZnO 在室温下能产生强烈的受激辐射,显示出这种材料在制造紫外光半导体激光器中有广阔的应用前景.而紫外光激光器的研制将引起光信息存储的巨大变革.所以对 ZnO 紫外光激光器的研究具有重要意义.但是,从目前情况看,在 ZnO 半导体激光器的研究方面还存在很多困难.虽然用多种不同的方法都可制造出能产生受激辐射的 ZnO 薄膜材料,但只有用 MBE 法生长的薄膜是单晶的且能产生强的受激辐射,而 MBE 设备价格昂贵,用 MBE 法也不容易大量生产.而且,即使用 MBE 方法生长的 ZnO 薄膜,其材料的制备工艺也还不成熟,各研究单位制备出的材料性能参数差异较大.另外,ZnO 薄膜的受激辐射都是在激光抽运下得到的,使用很不方便.要使 ZnO 紫外光激光器大量生产和广泛应用,需变光致激发为电致激发,这就需用制造出 ZnO P - N 结或异质结,但不幸的是大

多数的氧化物材料都是单极半导体材料,呈 N 型.最近有制造出 P 型透明材料的报道<sup>[9]</sup>,也有制造出 P 型 ZnO 薄膜的专利.下一步的工作是制造出高质量的 ZnO P - N 结二极管或异质结,进而制造出高质量的 P - N 结电致激发激光器,这样就可使 ZnO 紫外线半导体激光器进入广泛应用的阶段.科学家们正在朝着这个目标前进.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Nicol F H. *Appl. Phys. Lett.* ,1966 ,9 :13
- [ 2 ] Reynolds D C, Lood D C *et al.* *Solid State Communications* ,1996 ,99(12) :873
- [ 3 ] Segawa Y, Ohtomo A, Kawasaki M *et al.* *Phys. Stat. Sol. ( b)* ,1997 ,202 :669
- [ 4 ] Zu P, Tang Z K, Wong G K L *et al.* *Solid State Communications* ,1997 ,103 :459
- [ 5 ] Bagnall D M *et al.* *Appl. Phys. Lett.* ,1997 ,70 :2230
- [ 6 ] Robert F. *Science* ,1997 ,276(9) :895
- [ 7 ] Cao H, Zhao Y G, Ong H C *et al.* *Appl. Phys. Lett.* ,1998 ,73 :3656
- [ 8 ] Cao H, Zhao Y G, Liu X *et al.* *Appl. Phys. Lett.* ,1999 ,75 :1213
- [ 9 ] Kawazoe H, Yazukawa M, Hyodo H. *Nature* ,1997 ,389(30) :939

### 作者简介

张德恒,男,1946 年 11 月生,加拿大滑铁卢大学博士,教授,博士生导师,山东大学物理与微电子学院微电子系主任.主要研究方向:宽禁带半导体、半导体物理.目前承担国家自然科学基金项目 2 项,省部级项目 3 项.曾获高等学校自然科学一等奖一项,省级奖励两项,发表论文 100 多篇.

• 读者和编者 •

## 2002 年第 1 期《物理》内容预告

### 研究快讯

玻色 - 爱因斯坦凝聚体中的超流现象(刘夏姬等);  
纳米器件的制备、表征及其应用(王太宏等).

### 评 述

高  $T_c$  氧化物晶界结(戴远东等).

### 知识和进展

超大规模集成电路的一些材料物理问题( II )(刘洪图等);

被动光学限幅器的机制与研究进展(顾玉宗等);

超分辨技术在光盘中的应用研究(李进延等).

### 物理学和高新技术

低温等离子体表面处理技术在生物医用材料中的应

用(冯祥芬等).

### 实验技术

一种测量次级中子能谱的新方法(祁步嘉等).

### 讲 座

同步辐射讲座第一讲 同步辐射 XAFS 实验站及其应用(韦世强等).

### 物理学家诗钞

粒子诗钞(李华钟,冼鼎昌编).

### 问题讨论

消干效应和量子力学新解释的意义(关 洪).

### 科学基金

2001 年物理 I 学科基金评审情况综述(张守著).