

文章编号: 1000-7032(2013)07-0872-05

非对称 ZnO/ZnMgO 双量子阱内量子效率的提高

尚 开^{1,2}, 张振中^{1*}, 李炳辉¹, 徐海阳³,
张立功¹, 赵东旭¹, 刘 雷¹, 王双鹏¹, 申德振^{1*}

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 东北师范大学 物理学院, 吉林 长春 130024)

摘要: 在 *c*-plane 面蓝宝石衬底上生长了 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 非对称双量子阱, 其内量子效率相对于对称量子阱有了显著的提高。ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 的 10 周期对称量子阱和 5 周期非对称双量子阱都是利用等离子体辅助分子束外延技术制备的。ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 非对称双量子阱的内量子效率提高至对称阱的 1.56 倍。时间分辨光谱和光致发光谱测试结果证实, 在 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 非对称双量子阱中存在从窄阱到宽阱的激子隧穿过程, 这是内量子效率提高的主要原因。

关键词: ZnO; 量子阱; 激子隧穿; 内量子效率

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133407.0872

Improvement of Internal Quantum Efficiency of Asymmetric ZnO/ZnMgO Multi-quantum Wells

SHANG Kai^{1,2}, ZHANG Zhen-zhong^{1*}, LI Bing-hui¹, XU Hai-yang³,
ZHANG Li-gong¹, ZHAO Dong-xu¹, LIU Lei¹, WANG Shuang-peng¹, SHEN De-zhen^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Centre for Advanced Optoelectronic Functional Materials Research and Key Laboratory for UV Light-Emitting Materials and Technology of Ministry of Education, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

* Corresponding Author, E-mail: exciton@163.com; dzshen824@sohu.com

Abstract: We report a dramatic increase in the internal quantum efficiency (IQE) of ZnO/ZnMgO multi-quantum wells (MQWs) fabricated on *c*-plane sapphire substrate by introducing asymmetric double-quantum-well (ADQW) structure. A marked enhancement in efficiency, by as much as 1.56 times, was observed for the ZnO/ZnMgO five-period ADQW grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy (P-MBE), compared to the ten-period symmetrical MQWs with asymmetric structure. The effects of excitons tunneling from the narrow well to the wide well, which was proved by photoluminescence spectra and time-resolved photoluminescence spectroscopy, can influence the IQE.

Key words: ZnO; quantum wells; excitons tunneling; internal quantum efficiency

收稿日期: 2013-03-22; 修订日期: 2013-05-02

基金项目: 国家自然科学基金(21100146); 国家“973”计划(2011CB302006, 2011CB302002)资助项目

作者简介: 尚开(1985 -), 男, 吉林榆树人, 主要从事发光学及其应用的研究。

E-mail: tlhyzxxfk@126.com, Tel: (0431)86176312

1 引言

紫外杀菌、光催化、表面修饰、眼科手术等诸多领域的迫切需要,大大促动了时下对紫外光源,尤其是便携式小型化紫外光源的研发进程^[1-3]。凭借激子结合能(60 meV)较大等自身优势而被学界人士寄予厚望的氧化锌材料,业已在半导体发光二极管(LED)等紫外发光领域取得了令人瞩目的结果并展现出了愈加明朗的商业化前景。毋庸置疑,上述成绩的取得是源自氧化锌材料自身的优势和结构科学设计的有机结合^[4-15]。提高内量子效率是提高输出功率的重要途径,是低维半导体材料光发射器件的重要技术指标^[11]。氧化锌基量子阱的研究隶属和氧化锌“掺杂工程”并行的“能带工程”。优化结构设计以提高氧化锌基量子阱内量子效率,是一条常规的优选途径^[4-15]。

然而,ZnO/ZnMgO 量子阱内量子效率的相关研究还未见报道。此前,我们做过大量 ZnO/ZnMgO多量子阱和 ZnCdSe/ZnSe 非对称双量子阱的研究工作^[9-10,14-15]。本文利用等离子体辅助分子束外延技术在 *c*-plane 面蓝宝石衬底上制备了 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 对称多量子阱和非对称双量子阱,证明以 ZnO/ZnMgO 非对称双量子阱(ADQW)为代表的非对称结构可以提高量子阱器件的内量子效率。

2 实验

我们利用等离子体辅助分子束外延(P-MBE)的方法,在 *c*-Al₂O₃ 上制备了 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 对称多量子阱和非对称双量子阱(Asymmetric Double Quantum Wells, ADQW)。本文工作所采用的所有量子阱样品都是利用英国 VG 公司的 V80H 分子束外延改造而成的 P-MBE 设备在蓝宝石衬底上生长的。生长量子阱时,用纯度分别为 6N 和 5N 的高纯金属 Zn 与金属 Mg,以及纯度为 5N 的氧气作为原料。有关生长的更多细节可参考我们此前的相关报道^[14-15]。

对称多量子阱样品由生长在蓝宝石衬底上的 50 nm 厚的 Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 过渡层(Buffer Layer)、10 个周期的 6 nm-Zn_{0.85}Mg_{0.15}O/6 nm-ZnO 单元、还有位于量子阱层上的 50 nm 厚的 Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 盖层(Cap Layer)构成。利用 P-MBE 制备 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 非

对称双量子阱时,首先生长 50 nm 的 Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 缓冲层,再生长厚度分别为 6/3/3 nm 的 5 周期的宽阱/垒层/窄阱,阻断层(Wide Barrier)厚度为 20 nm,样品最上面也是 50 nm 厚的 Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 盖层。图 1 为非对称双量子阱一个单元的结构示意图,其特点是每个周期内都具有宽阱和窄阱,中间是隧穿势垒,每 2 个周期之间用较厚的阻断层隔开。氧锌镁层的镁含量是利用能量色散 X 射线光谱(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy,EDXS)确定的。

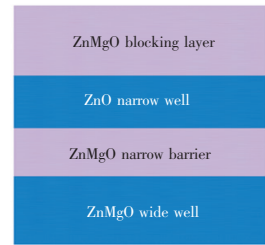


图 1 ADQW 一个单元的结构示意图

Fig.1 The structure of ADQW

3 结果与讨论

图 2 是室温下(295 K) ZnO/ZnMgO 量子阱在 He-Cd 激光器 325 nm 激光泵浦下的光致发光光谱。从图中可以得知,与氧化锌体材料的光致发光峰能量(3.290 eV)比较,ZnO/ZnMgO ADQW 样品与 6 nm-MQWs 样品的光致发光峰能量(3.335 eV)和 3 nm-MQWs 样品的光致发光峰能量(3.378 eV)分别发生了 45 meV 和 88 meV 的由于量子约束效应而产生的蓝移^[15]。ADQW 样品只监测到了 1 个来自 6 nm 宽阱的紫外发光峰。在同一泵浦功率密度下,ADQW 样品这一位于

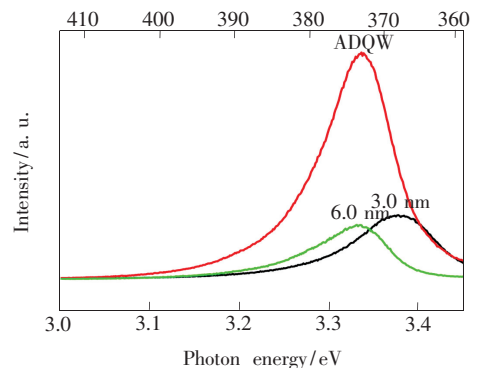


图 2 室温下 ZnO/ZnMgO 量子阱的光致发光光谱
Fig.2 PL spectra of the ZnO/ZnMgO 6 nm-MQWs, 3 nm-MQWs and ADQW at room temperature.

373 nm 紫外发射的积分光强大约比 6 nm-MQWs 样品高一个数量级。图 1 中的室温 PL 谱所示的 3.335 eV 抑或 3.378 eV 处的主要发光峰,都来源于激子过程^[16],说明我们制备的薄膜具有较高的晶体质量。

如图 2 展示的那样,ADQW 样品的发光峰和 6 nm-MQWs 样品的一致,而不同于 3 nm-MQW 样品的发光峰,说明在非对称双量子阱的光致发光过程中,大多数窄阱中的非平衡载流子没有在窄阱中复合,而是隧穿到了宽阱中再发生辐射复合。除此之外,ADQW 样品位于 373 nm 的紫外发射远强于 6 nm-MQWs 样品,也可以有力的证实激子在宽阱中的积累^[9-10,12]。

与图 2 相对应,图 3 为室温下 ZnO/ZnMgO ADQW 光致发光过程的能带示意图。图中左侧为宽阱(Wide Well),右侧为窄阱(Narrow Well),两者间由薄垒层(Thin Barrier)隔开。 E_{1we} 和 E_{1ne} 分别对应 $n=1$ 时宽阱和窄阱电子的子能级。因为阱宽不同导致量子限制作用的差别而使宽阱和窄阱中电子的子能级并不一致。正是由于子能级的不同,窄阱中处于激发态的电子和空穴才产生了向宽阱隧穿的动力。因为激子束缚能较大,所以该非对称阱中的载流子隧穿以激子方式进行^[9-10,12]。

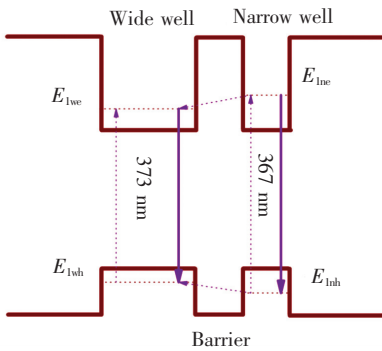


图 3 室温下 ZnO/ZnMgO ADQW 光致发光能带示意图

Fig. 3 Band structure of the ADQW

一些相关报道^[9-10,12]指出,如果宽阱和窄阱中电子的子能级的能量差等于或大于纵光学声子能量(E_{LO} , ZnO 的 E_{LO} 约为 72 meV),就可以发生纵光学声子辅助的快速隧穿过程。并且,这种声子辅助隧穿过程所需时间小于激子在窄阱中的荧光寿命。换言之,窄阱中激子隧穿到宽阱中的概率大于在窄阱中复合的概率。正因为如此,在非

对称双量子阱的光致发光过程中,多数窄阱中激子在复合之前就隧穿到了宽阱中再复合发光。

内量子效率(IQE)的定义是发射的光子数空穴对与被吸收的光子数之比。相对应的外量子效率(EQE),则是发射的光子数与所有入射的光子数之比。由于载流子注入效率和内吸收等均难以确定,所以直接测定内量子效率是非常困难的^[11]。通常假定处于 30 K 以下低温光泵测试的内量子效率为 100%^[1],即忽略低温下所有的非辐射复合。这样,内量子效率就可以用室温和低温(30 K 以下)光致发光积分光强的比值来测定。比方说 IQE 为 I_{295}/I_{12} ,其中 I_{295} 是氧化锌基量子阱发光在 295 K 下的积分光强, I_{12} 是在 12 K 下的积分光强。实验结果如图 4 和图 5 所示。

由图 4 可知 6 nm-MQWs 样品的内量子效率大约为 8.5%,而从图 5 中可知 ADQW 样品的内量子效率大约为 ~13.3%,大概是对称量子阱的 1.56 倍。

分析图 5 可知,在相同的泵浦功率密度下,

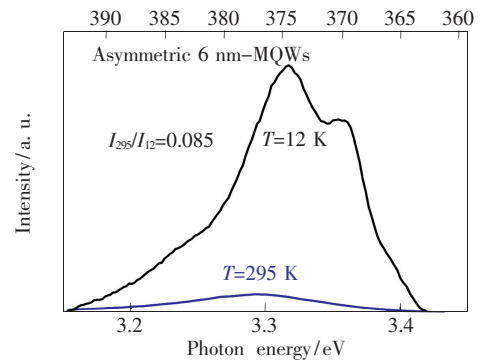


图 4 温度为 12 K 和 295 K 时, ZnO/ZnMgO MQWs 样品的 PL 谱。

Fig. 4 The 12 K and 295 K PL spectra of the MQWs sample

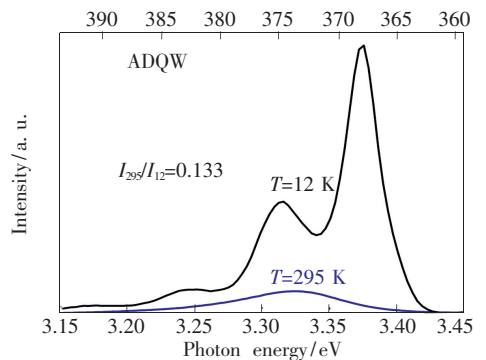


图 5 温度为 12 K 和 295 K 时, ZnO/ZnMgO ADQW 样品的 PL 谱

Fig. 5 The 12 K and 295 K PL spectra of the ADQW

ADQW 样品的输出功率大约比 6 nm-MQWs 样品高一个数量级,而 ADQW 样品的内量子效率仅是 6 nm-MQWs 样品的 1.56 倍。据此可以判断,ADQW 的载流子注入效率也必然存在显著提升。这一提升得益于激子隧穿产生的注入增强效应。

为分析和确认非对称阱样品中激子隧穿的微观动力学过程,我们进行了样品的时间分辨光谱(Time-resolved-PL)测试。所用仪器是 FL920-荧光寿命分光计(FL920-fluorescence Lifetime

Spectrometer)。系统的分辨率为 12 ps,使用 nF900 脉冲激光器作为泵浦源。考虑到隧穿过程^[12,18-19],非对称双量子阱中宽阱(6 nm)发光的荧光寿命,应该比 6 nm 对称量子阱阱区发光的荧光寿命有所延长。

图 6 是 6 nm 对称量子阱和非对称双量子阱中宽阱(6 nm)的时间分辨光谱。分析此图可知,非对称双量子阱中宽阱(6 nm)的荧光寿命为 1.21 ns,比 6 nm 对称量子阱的荧光寿命(0.89 ns)略长。据此我们确定,窄阱和宽阱之间存在激子隧穿。

4 结 论

相比于对称量子阱,ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 非对称双量子阱光致发光的内量子效率有显著提高。时间分辨光谱和光致发光谱测试结果的一致性表明,从窄阱到宽阱的激子隧穿过程是非对称阱内量子效率提高的主要原因。量子阱在半导体发光、激光器件研究方面具有广泛应用,非对称双量子阱的激子隧穿及其所带来的降低阈值、提高效率等优势,无疑会对半导体器件设计起到积极的影响。

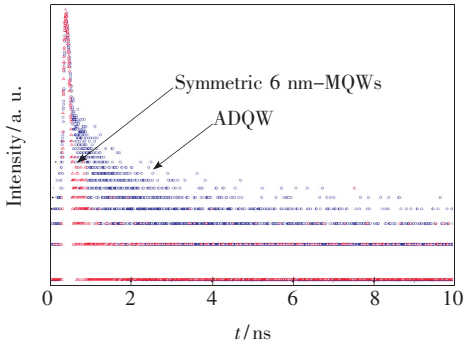


图 6 非对称双量子阱和 6 nm 对称阱的时间分辨光谱

Fig. 6 Time-resolved PL decay curves monitored at the emission peaks of ADQW (blue dotted lines) and 6 nm-MQWs (red dotted lines)

参 考 文 献:

- [1] Oto T, Banal R G, Kataoka K, *et al.* 100 mW deep-ultraviolet emission from aluminium-nitride-based quantum wells pumped by an electron beam [J]. *Nat. Photon.*, 2010, 4:767-771.
- [2] Watanabe K, Taniguchi T, Niiyama T, *et al.* Far-ultraviolet plane-emission handheld device based on hexagonal boron nitride[J]. *Nat. Photon.*, 2009, 3:591-594.
- [3] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal [J]. *Nat. Mater.*, 2004, 3:404-409.
- [4] Thierry R, Perillat-Merceroz G, Jouneau P H, *et al.* Core-shell multi-quantum wells in ZnO/ZnMgO nanowires with high optical efficiency at room temperature [J]. *Nanotechnol.*, 2012, 23(1):1-6.
- [5] Park S H, Ahn R. Spontaneous and piezoelectric polarization effects in wurtzite ZnO/MgZnO quantum well lasers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(25):253509-1-3.
- [6] Kwon M K, Kim J Y, Park I K, *et al.* Enhanced emission efficiency of GaN/InGaN multiple quantum well light-emitting diode with an embedded photonic crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(25):251110-1-3.
- [7] Ye J D, Pannirselvam S, Lim S T, *et al.* Two-dimensional electron gas in Zn-polar ZnMgO/ZnO heterostructure grown by metal-organic vapor phase epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(11):111908-1-3.
- [8] Hirayama H, Tsukada Y, Maeda T, *et al.* Marked enhancement in the efficiency of deep-ultraviolet AlGaIn light-emitting diodes by using a multiquantum-barrier electron blocking layer [J]. *Appl. Phys. Exp.*, 2010, (3):031002-1-3.
- [9] Yu G Y, Fan X W, Zhang J Y, *et al.* The exciton tunneling in ZnCdSe/ZnSe asymmetric double quantum well [J]. *J. Electron. Mater.*, 1998, 27(9):1007-1009.
- [10] Yu G Y, Fan X W, Zhang J Y, *et al.* Laser action in ZnCdSe/ZnSe asymmetric double-quantum-well [J]. *Solid State*

Commun., 1999, 110(1):127-130.

- [11] Chen J, A e L, Aichele C, *et al.* High internal quantum efficiency ZnO nanorods prepared at low temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(16):161906-1-3.
- [12] Nelson D F, Miller R C, Kleinman D A, *et al.* Tunneling-assisted photon emission from quantum wells [J]. *Phys. Rev. B*, 1986, 34(12):8671-8675.
- [13] Li S M, Kwon B J, Kwack H S, *et al.* Optical transition dynamics in ZnO/ZnMgO multiple quantum well structures with different well widths grown on ZnO substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 107(3):03513-1-3.
- [14] Su S C, Lu Y M, Zhang Z Z, *et al.* Valence band offset of ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O heterojunction measured by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(8):082108-1-8.
- [15] Sun J W, Lu Y M, Liu Y C, *et al.* Room temperature excitonic spontaneous and stimulated emission properties in ZnO/MgZnO multiple quantum wells grown on sapphire substrate [J]. *J. Phys. D*, 2007, 40(21):6541-6544.
- [16] Wei Z P, Lu Y M, Shen D Z, *et al.* Effect of interface on luminescence properties in ZnO/MgZnO heterostructures [J]. *J. Lumin.*, 2006, 119/120:551-555.
- [17] Krol M F, Ten S, Hayduk M J, *et al.* Subpicosecond hole tunneling by nonresonant delocalization in asymmetric double quantum wells [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, 52(20):R14344-R14347.
- [18] Kim D K, Citrin D S. Frequency and amplitude modulation in terahertz-sideband generation in quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 94(2):021105-1-3.
- [19] Krol M F, Leavitt R P, Pham J T, *et al.* Enhanced electroabsorption in selectively doped (Ga,In)As/(Al,In)As asymmetric double quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66(22):3045-3047.

《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010年3月25日,《发光学报》接到EI中国信息部通知:从2010年第1期起正式被《EI》(《工程索引》)收录为刊源。

EI作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者,是全世界最早的工程文摘来源,一直致力于为科学研究者和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》被EI收录,对加强我国发光学研究领域及论作者开展更广泛的国内外交流,提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,徐叙珩院士和范希武研究员任名誉主编,申德振研究员担任主编。《发光学报》自1980年创刊以来,在业内专家的大力支持下,得到了健康、快速的发展。《发光学报》2011年度影响因子为1.762,已成为我国物理学领域有较大影响的学术刊物。

《发光学报》能够进入《EI》,是国际社会对工作在发光学科研领域里的我国科学工作者学术水平的认可,是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后,将获得更好的办刊平台,为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。