

m 面蓝宝石上 ZnO/ZnMgO 多量子阱的 制备及发光特性研究*

宿世臣^{1)†} 吕有明²⁾ 梅 霆¹⁾

1) (华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

2) (深圳大学材料科学与工程学院, 深圳 518060)

(2011 年 1 月 17 日收到; 2011 年 3 月 29 日收到修改稿)

利用等离子体辅助分子束外延设备 (P-MBE) 在 m 面的蓝宝石 ($m\text{-Al}_2\text{O}_3$) 衬底上制备了 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱. 反射式高能电子衍射谱 (RHEED) 图样的原位观察表明, 多量子阱结构是以二维模式生长的. 从光致发光谱中可以看到 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱在室温仍具有明显的量子限域效应. 在 290 K 时阱宽为 3 nm 的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 量子阱的发光峰位于 3.405 eV, 通过变温发光谱研究了 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱的发光来源, 在较低温度下为 ZnO 束缚激子辐射复合, 而在较高温度下发光以自由激子为主. 3 nm 的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱束缚能为 73 meV.

关键词: 等离子体辅助分子束外延, ZnO 多量子阱, 光致发光

PACS: 68.65.Fg, 78.67.-n

1. 引言

ZnO 是一种重要的直接带隙宽禁带材料, 它具有良好的化学稳定性和热稳定性. 在室温下, ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV^[1]. ZnO 可用作紫外的光发射器件 (LED) 和激光二极管 (LD) 而成为国际光电子领域的研究热点^[2-5]. 想获得高性能光发射器件的关键技术之一就是建立异质结构, 将光电器件中的光子和电子限制在阱层内. 为获得高性能的 LED 器件, 人们选择了晶格常数与 ZnO 相近、带隙更宽的 ZnMgO 合金作为垒层制成了 ZnO/ZnMgO 超晶格和量子阱结构. Makino 等人在 ScAlMgO₄ 衬底上得到了 ZnO/ZnMgO 超晶格结构^[6]. 但是由于 ScAlMgO₄ 比较昂贵, 所以多数的 ZnO/ZnMgO 超晶格和量子阱结构都是在 c 面的蓝宝 ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上制备的^[7-10], 但是由于 ZnO 的 c 轴方向有很强的内建电场导致在这一方向具有量子限域的 Stark 效应^[11]. 所以考虑尝

试在 $a\text{-(11}\bar{2}0)$ Al₂O₃ 和 $m\text{-(10}\bar{1}0)$ Al₂O₃ 非极化表面进行生长来减小内建电场^[12]. 但是在非极化的蓝宝石衬底上生长的样品具有很高的缺陷密度^[13]. 目前, 几乎没有关于 ZnO/ZnMgO 量子阱在 m 面蓝宝石 ($m\text{-Al}_2\text{O}_3$) 衬底上的制备方面的报道. 在本实验中, 我们利用等离子体分子束外延设备在 $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底上利用 ZnMgO 作为缓冲层, 制备出了高质量的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱. 对其发光特性进行了研究, 并且在室温下还能观察到明显的量子限域效应.

2. 试验方法

实验所用设备是由英国 VG 公司的 V80H 型分子束外延设备. 衬底采用 $m\text{-Al}_2\text{O}_3$. 生长时, 用纯度分别为 6N 和 5N 的高纯金属 Zn 和 Mg, 以及纯度为 5N 的 O₂ 作为原材料, 射频等离子体功率为 300W, 背底真空为 1×10^{-9} mbar (1 bar = 10^5 Pa). 首先生长 50 nm 的 Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 缓冲层, 然后在继续生长

* 国家自然科学基金 (批准号: 60976036), 广东省自然科学基金 (批准号: 8151806001000009) 和广东省育苗项目 (批准号: LYM10063) 资助的课题.

† E-mail: shichensu@yahoo.com.cn

十周期的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱,最后生长 50 nm 的 Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 盖层. 图 1(a) 为十周期的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱的结构示意图. 生长过程中, Zn 源温度为 240 °C, Mg 源温度为 265 °C, O₂ 的流量为 0.8 sccm. 生长温度为 650 °C. 生长压力为 3.0 × 10⁻⁵ mbar. 通过改变生长时间来获得不同阱宽的量子阱,因为在相同条件的试验中,测得 ZnO 的生长速率为 0.1 nm/s, Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 的生长速率为 0.08 nm/s. 通过 X 射线光电电子能谱 (XPS) 得到我们的 ZnMgO 样品的 Mg 组分为 15%.

样品中 Mg 组分的测定是利用英国 VG 公司的 VGESCALAB MK II X 射线光电电子能谱 (XPS) 来完成的. 样品的发光特性表征包括室温下的光致发光光谱和变温光致发光光谱. 文中的光致发光谱是利用 JY 公司的紫外优化微区 Raman 光谱仪测量的,所用激发源为 He-Cd 激光器的 325 nm 线.

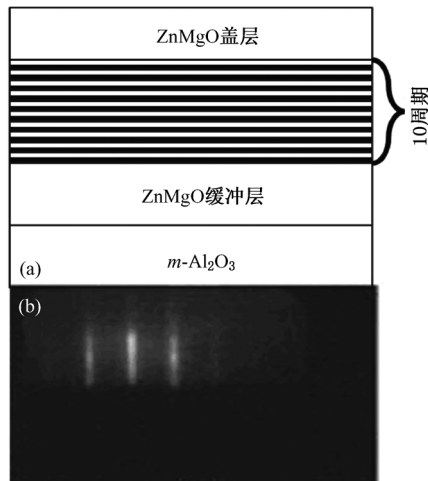


图 1 (a) 为 m-Al₂O₃ 衬底上制备的十周期的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 的多量子阱的结构示意图; (b) 为 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱中 ZnO 阱层的反射式高能电子衍射谱的照片

3. 结果与讨论

图 1(b) 为 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱中 ZnO 阱层的反射式高能电子衍射谱 (RHEED) 的照片. 从照片中可以看到反射式高能电子衍射谱为一组平行的条纹,说明我们 ZnO 阱层是二维生长的,具有很好的晶体质量,可以保证我们能够得到 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱结构.

图 2 是不同阱宽的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱

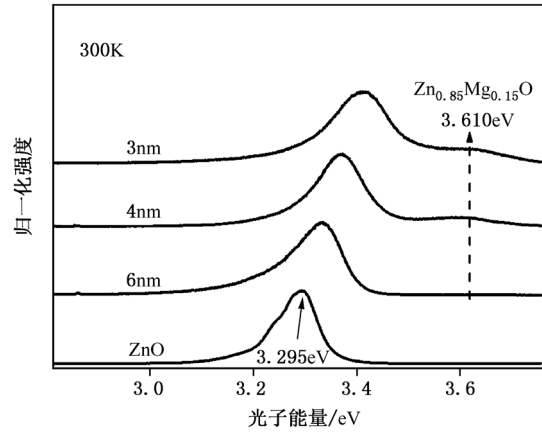


图 2 室温下 (300 K) 不同阱宽的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱的光致发光谱

在室温下 (300 K) 的光致发光谱与 ZnO 薄膜材料的比较. 从图中可以看到,与 ZnO 的发光峰 3.295 eV 相比, ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱的阱层发光峰位随着阱宽的变窄逐渐向高能侧移动. 看到了比较明显的量子限域效应,这一点也说明我们得到了质量较好的 ZnO 多量子阱. 随着 ZnO 阱宽的变窄, ZnO 阱层发光峰的最大半宽度 (FWHM) 逐渐变大,主要原因是由于 ZnO 阱层和 Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 垒层之间存在着界面态,阱宽越窄界面态对于发光的影响越明显导致的^[14]. 在 ZnO 阱层的高能侧有一个很弱的位于 3.610 eV 附近的发光峰,它来源于 Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 垒层.

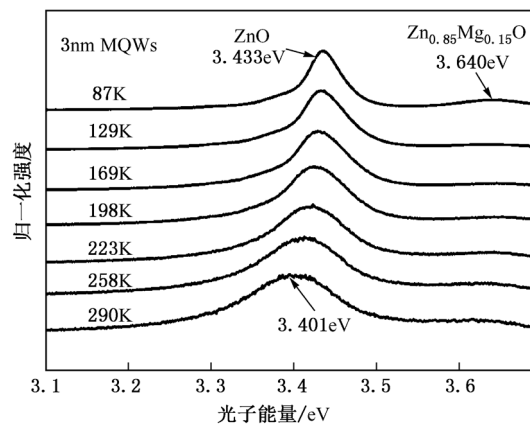


图 3 为阱宽为 3 nm 的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱从 87 K 到 290 K 的变温光致发光谱

图 3 为阱宽为 3 nm 的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱从 87 K 到 290 K 的变温光致发光谱. 可以看出在 87 K 时,很强的紫外发光峰位于 3.433 eV,而在 3.640 eV 有一个很微弱的发光. 3.640 eV 的发射被

归结为垒层的辐射复合,而 3.433 eV 被归结为阱中束缚激子的发光. 主要是因为随着温度的升高,阱中的发射峰逐渐发生红移,从 3.433 eV 红移到 290 K 时的 3.401 eV,而垒层的发射逐渐消失,这种现象主要是由于界面存在着势垒造成的. 随着温度的升高,垒层中的载流子有了足够的能量隧穿过势垒而在阱中复合,因此该发光来源于垒层的发光猝灭.

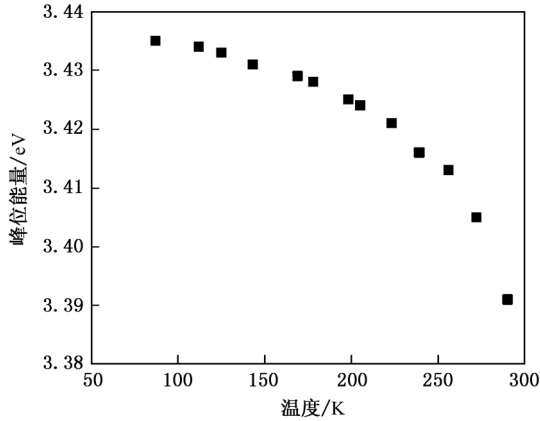


图4 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱中阱层发光峰位与温度的对应关系

为了进一步确认 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱中阱层的发光来源,在图 4 中给出了 ZnO 量子阱中的发光峰位与温度的对应关系. 一般认为,由于晶格的热膨胀和电子与声子的互相作用,随着温度的升高半导体的带隙会逐渐变窄. 当温度从 87 K 升高到 169 K 时,阱中的发射峰位发生了微小的红移,只有 4 meV. 当温度从 169 K 升高到 290 K 时,发光峰位发生了明显的红移,达到 28meV. 根据 Sun 等人^[15]的研究,可以说明我们的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱的阱层发光在低温的范围内是束缚激子的辐射复合,而在高温范围内是以自由激子为主.

在量子阱中,由于量子限域效应使不同阱宽的量子阱的激子束缚能不同,我们可以通过一维有限

深方势阱模型来模拟激子束缚能^[16].

$$E_{n,m} = E_g + E_m + E_n - E_{n,m}^B, \quad (1)$$

其中 E_g 为 ZnO 的带隙, E_n 是导带的 n 级子带能级, E_m 是价带的 m 级子带能级. $E_{n,m}^B$ 是量子阱中的 m, n 级子带中局域激子的束缚能. E_n 和 E_m 可以通过方程

$$\frac{d \sqrt{2m^* E_x}}{h} = \arctan \sqrt{\frac{(V_0 - E_x)}{E_x}} + np \quad (2)$$

得到^[17]. 其中 V_0 是势阱的深度,在实际结构中,电子和空穴的势阱深度分别为导带的偏移 ΔE_c 和价带的偏移 ΔE_v , d 为量子阱的阱宽, m^* 为电子或者空穴的有效质量. 在 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 异质结中导带和价带的带阶跃 (band offset) 为 3:2, $\Delta E_c = 180$ meV, $\Delta E_v = 120$ meV^[18], ZnO 的电子有效质量为 $0.28m_0$, 重空穴有效质量为 $0.78 m_0$ ^[19]. 当 m, n 都为 1 时, $E_{n=1}$ 和 $E_{m=1}$ 分别为 58 和 12 meV, E_g 的值为 3.436 eV^[6], 从光致发光中得到 $E_{1,1}$ 的值为 3.433 eV, 代入方程(1), 可以得到 $E_{1,1}^B$ 为 73 meV. 它的数值和在 ScAlMgO₄ 衬底上制备的 3 nm 的 ZnO 量子阱^[20]的束缚能是一致的. 进一步说明我们的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱具有很高的质量.

4. 结 论

利用等离子体分子辅助分子束外延设备在 m-Al₂O₃ 衬底上制备了高质量的 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱. 室温光致发光谱中可以看出 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱具有明显的量子限域效应. 通过 3 nm 的量子阱的变温发光谱研究了 ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O 多量子阱的阱层的发光来源,在较低温度下为 ZnO 束缚激子辐射复合,而在较高温度下发光以自由激子发射为主. 并且利用阱宽与束缚能的关系,进一步说明我们得到了高质量 ZnO/ZnMgO 多量子阱.

[1] Bagall D M, Chen Y F, Zhu Z 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
 [2] Segawa Y, Ohtomo A, Kawasaki M, Koinuma H, Tang Z K 1997 *Phys. Stat. Sol. B* **202** 669
 [3] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Shen M Y, Goto T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1038
 [4] Liu H X, Zhou S M, Li S Z, Hang Y, Xu J, Gu S L, Zhang R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1398 (in Chinese)[刘红霞,周圣明,李抒智,杭寅,徐军,顾书林,张荣 2006 物理学报 **55**

1398]
 [5] Zhang X T, Xiao Z Y, Zhang W L, Gao H, Wang Y X, Liu Y C, Zhang J Y, Xu W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [张喜田,肖芝燕,张伟力,高红,王玉玺,刘益春,张吉英,许武 2003 物理学报 **52** 740]
 [6] Makino T, Tuan N T, Sun H D, Chia C H, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1979
 [7] Ohtomo A, Kawasaki M, Ohkubo I, Koinuma H, Segawa Y

- 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 980
- [8] Zhang B P, Binh N T, Wakatsuki K, Liu C Y, Segawa Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 032105
- [9] Wang K, Yao S D, Hou L N, Ding Z B, Yuan H T, Du X L, Xue Q K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2892 (in Chinese) [王 坤、姚淑德、侯利娜、丁志博、袁洪涛、杜小龙、薛其坤 2006 物理学报 **55** 2892]
- [10] Bretagnon T, Lefebvre P, Guillet T, Taliercio T, Gil B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 201912
- [11] Morhain C, Bretagnon T, Lefebvre P, Tang X, Valvin P, Guillet T 2005 *Phys. Rev. B* **72** 241305
- [12] Sadofev S, Blumstehgel S, Cui J, Puls J, Rogaschewski S, Henneberger F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 091903
- [13] Lee J W, Kim J H, Han S K, Hong S K, Lee J Y, Hong S I, and Yao T 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 238
- [14] Misra P, Sharma T K, Porwal S, Kukreja L M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 161912
- [15] Sun J W, Lu Y M, Liu Y C, Shen D Z, Zhang Z Z, Li B H, Zhang J Y, Yao B, Zhao D X, Fan X W 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 6541
- [16] Parks C, Ramdas A K, Melloch M R, Mohan L R 1993 *Phys. Rev. B* **48** 5413
- [17] Du B X 2001 *Principles of the Semiconductor LASER* (Press of Weapons Industry) p236 (in Chinese) [杜宝勋 2001 半导体激光器原理(兵器工业出版社)第236页]
- [18] Su S C, Lu Y M, Zhang Z Z, Shan C X, Li B H, Shen D Z, Yao B, Zhang J Y, Zhao D X, Fan X W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 082108
- [19] Coli G, Bajaj K K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2861
- [20] Makino T, Chia C H, Tuan N T, Sun H D, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Tamura K, Koinuma H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 975

Fabrication and optical properties of ZnO/ZnMgO multiple quantum wells on m-sapphire substrates*

Su Shi-Chen^{1)†} Lü You-Ming²⁾ Mei Ting¹⁾

1) (Key Laboratory of Electroluminescent Devices, Department of Education of Guangdong Province, China Institute of Optoelectronic Material and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

(Received 17 January 2011; revised manuscript received 29 March 2011)

Abstract

The ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O multiple quantum wells (MQWs) are fabricated on m-Al₂O₃ substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy (P-MBE) using a ZnMgO buffer layers. The reflection high-energy electron diffraction (RHEED) images indicate that the MQWs are of two-dimensional growth. The temperature dependent photoluminescence (PL) of the MQW also shows the quantum confine effect even at room temperature. The PL peak of 3nm MQW is 3.405 eV at 290 K. The PL spectrum in ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O MQW is dominated by localized exciton emission at low temperatures, while the free exciton transition gradually dominates the spectrum at higher temperatures up to room temperature. The exciton binding energy in the 3 nm ZnO/Zn_{0.85}Mg_{0.15}O MQW is about 73 meV.

Keywords: ZnO multiplies quantum well, P-MBE, PL

PACS: 68.65.Fg, 78.67.-n

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60976036), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 8151806001000009) and the Guangdong Province "Grow Seedlings Project" (Grant No. LYM10063).

† E-mail: shichensu@yahoo.com.cn