

文章编号: 0253-2239(2010)10-2967-05

ZnO/MgZnO 单量子阱的能带重正化与阱宽的关系

李小龙¹ 姜小芳¹ 雷小燕¹ 丘志仁¹ 张保平² 茅蓉¹ 曾学然¹
(¹中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)
(²厦门大学物理系半导体光子学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要 通过室温下的时间积分光致发光(PL)谱,研究了阱宽 L_w 渐变的ZnO/Mg_{0.1}Zn_{0.9}O单量子阱在高激发强度下的能带重正化与阱宽的关系。实验中光生载流子浓度为 $n = 1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$,在 L_w 从2.3 nm渐变到4.3 nm, PL谱峰位的红移量从5.9 meV变化到97.1 meV。红移量随阱宽增大而增加,但增加率却逐渐减少。当 $L_w > 2a_B$ (a_B , ZnO体材料激子玻尔半径,约为2 nm)时,红移量逐渐呈现出饱和的趋势(100 meV)。研究发现峰位的红移是由于多体效应所导致的能隙收缩以及在高的激发强度下带内填充效应的这两种机理相互竞争的结果。

关键词 半导体光学; 能隙重正化; 光致发光; 单量子阱

中图分类号 0472+.3 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103010.2967

Well Width Dependence of Band Gap Renormalization of Single ZnO/MgZnO Quantum Well

Li Xiadong¹ Jiang Xiaofang¹ Lei Xiaoyan¹ Qiu Zhiren¹ Zhang Baoping²
Ding Cairong¹ Zeng Xueran¹

(¹State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China)
(²Semiconductor Photonics Research Center, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract Band gap renormalization of ZnO/Mg_{0.1}Zn_{0.9}O single quantum well (QW) with gradual well width (L_w) is studied by room temperature time integrated photoluminescence (PL) spectra at high excitation power density. The photo-generated carrier density is $n = 1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and the magnitude of red shift of PL spectrum peak increases from 5.9 meV to 97.1 meV with L_w changing from 2.3 nm to 4.3 nm. With L_w increasing, the red shift increases but the increase rate gradually decreases. When $L_w > 2a_B$ (a_B , the exciton Bohr radius of ZnO bulk, is about 2 nm), the red shift starts to be gradually saturated. It is found that the red shift is the competition result of energy gap contraction due to many body effect and intraband filling effect at high excitation power density. The result is useful for designing and application of ZnO QW-based optoelectronic devices.

Key words semiconductor optics; band gap renormalization; photoluminescence; single quantum well

1 引言

近年来, ZnO材料因有着宽带隙(3.37 eV)以及

很大的激子结合能(60 meV)而备受关注^[1],其制备及应用也得到深入的研究^[2~4]。量子阱(QW)结构已

收稿日期: 2009-10-15; 收到修改稿日期: 2010-02-05

基金项目: 国家973计划(2004CB719804), 国家自然科学基金(60876007)和广州市科技局推荐项目(2005Z3-C7451)资助课题。

作者简介: 李小龙(1982—), 男, 硕士研究生, 主要从事宽带隙半导体微纳结构及其器件的光学性能等方面的研究。

E-mail: Lee2015@163.com

导师简介: 丘志仁(1963—), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事光物理及超快光科学等方面的研究。

E-mail: stsqr@mail.sysu.edu.cn (通信联系人)

经广泛地应用在半导体光电器件中。与 GaN QW 相比, ZnO QW 有着更大的光学增益^[5], 这表明 ZnO 在低阈值、高效率的紫外发光器件中更具优势。

然而, 其光学性质的研究主要集中在中高载流子密度($n = 10^{10} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)的条件下^[5-11], 在极高的载流子密度下($n = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)的光学特性等鲜有报道。在高的激发强度下的光生载流子(电子-空穴等离子体, EHP)对体材料和低维半导体的光学特性的影响是不同的^[12,13]。高浓度的 EHP 的交换相关能以及库仑屏蔽能重正化半导体材料的能带, 在三维体材料中, EHP 导致的能带重正化只与 EHP 的密度有关, 而与材料的具体能带结构无关^[13]。然而在二维的情况下, 理论上研究发现能带重正化的影响还与材料物理性质以及阱宽有关^[12]。因为在低维的情况下, 空间波函数变得更加复杂起来, 在不同的材料或者不同的阱宽下波函数有所不同, 电子间的交换相关能以及电子-空穴纵向光学声子的长程偶极 Fröhlich 交换作用都会影响带隙的变化。普遍来说, 阱宽越小, 量子局域作用就越强, 多体效应引起的能带收缩就越趋于二维模型。而 $L_w = 2a_B$ 是量子局域效应的一个重要临界值, 当 $L_w > 2a_B$ 时, 量子局域作用变弱, 随着阱宽的增大, QW 的光学性质逐渐趋于体材料的模型。近几十年来, 对于 III-V 族 QW 的 EHP 已做了深入的研究。G. Bonyiovanni 等^[10] 以及 G. Tränkle 等^[11] 采用阱宽小于 a_B 的 GaAs 多量子阱通过光致发光谱研究了多体效应与阱宽的关系。近年来 P. Seoung-Hwan^[7] 在 GaInNAs 量子阱中观察到能隙收缩与阱宽无关的现象。而 III-V 族材料在能带重正化与阱宽的关系方面则少有报道。最近 S. Zaitsev 等^[6] 在实验上研究了 ZnSe/BeTe 二维超晶格结构的带隙收缩, 但所研究的对象属于 II-VI 类 QW。而对于 ZnO 或者其它材料等的研究也仅仅是限于厚度在几百纳米的准二维薄膜结构^[14], 对于阱宽在体材料 $2a_B$ 左右的量子阱这类准二维结构, 在二维局域作用下极高密度的载流子对能带作用的影响机理并未完全了解。

本文研究了阱宽在 $2a_B$ 左右的 ZnO 单量子在强光激发下的带隙重正化与阱宽的关系, 发现量子局域效应对带隙重正化的影响在 $2a_B$ 附近是不一样的。能级重正化的大小与光生载流子密度有关外, 与阱宽也有密切的影响。

2 实验设备

实验中采用的 ZnO 单量子阱由金属有机化合

物化学气相淀积 (MOCVD) 方法生长, 阱宽呈梯度变化, 势阱和势垒层分别为 ZnO 和 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ 。势垒层在 3~5 mm 长度内从 1.8 nm 增加到 6 nm, 势垒层约为 100 nm。其结构、生长方法以及在低的激发强度下的光学性质可参考文献^[15]。实验所用设备为 Nd:YAG 激光器 PL2143, 经过光参变放大 (OPA) 和混频器后, 获得脉宽为 25 ps, 输出波长为 320 nm, 重复频率为 10 Hz 的激光。从激光器出射的激光通过准直, 衰减后通过焦距为 75 mm 的石英透镜进行聚焦激发样品。时间积分光谱用 J. Y. Triax550 光谱仪进行测量。时间积分光谱实验示意图, 如图 1 所示。

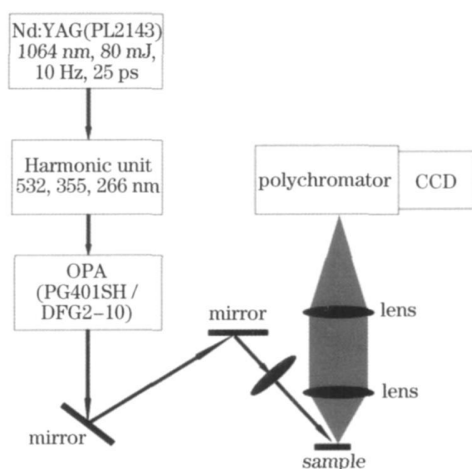


图 1 时间积分光谱实验示意图

Fig. 1 Schematic representation of the experimental set up for time integrated PL spectra

3 结果与讨论

3.1 光致发光谱与激发强度的关系

图 2(a) 所示为 QW 在 $L_w = 3.2 \text{ nm}$ 处的光致发光 (PL) 谱。图中的字母所标记的 PL 谱按 P_{ex} 的大小关系为 $32.4 \text{ MW/cm}^2 = A < B < C < D < E < F = 1.08 \text{ GW/cm}^2$ 。ZnO 在通常情况下是绝缘体, 当其载流子密度逐渐增加到某一密度时, 便发生从绝缘体向半导体的转变, 此密度称为 Mott 密度。在光致发光情况下, ZnO 的载流子密度大于 Mott 密度时, 其发光以 EHP 为主导。假设样品每吸收一个光子会产生一个电子-空穴对, 则在 32.4 MW/cm^2 的功率密度激发下, 单脉冲在样品内产生的载流子密度为 $n_{2D} = 4.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 为了便于与 Mott 密度比较以及用 (2) 式进行估算, 换算成为 $n_{3D} = n_{2D}/L_w = 1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 大于 ZnO 量子阱的 Mott 密度, 说明谱线的起源为 EHP。在室温下, ZnO 的 Mott 密度为^[16]

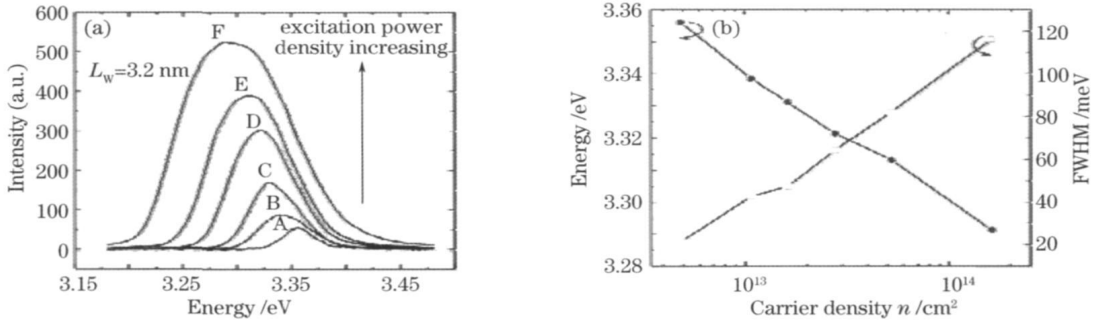


图2 量子阱的阱宽 $L_w = 3.2$ nm 时的 PL 谱。(a) 在不同的激发功率密度 P_{ex} 下的 PL 谱;
(b) PL 谱峰位以及半峰全宽随载流子密度的关系曲线图

Fig. 2 PL spectra of the single QW with $L_w = 3.2$ nm. (a) PL spectra for different excitation power densities;
(b) PL peaks and full width at half-maximum (FWHM) varying with carrier density

$$n_M \approx 0.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}. \quad (1)$$

图 2(b) 为 PL 谱峰位以及半峰全宽(FWHM) 与 P_{ex} 的关系曲线。从图中可以看出随着 P_{ex} 的增大, PL 谱发光峰向低能侧移动, 并且 FWHM 逐渐增大, 这些都是 EHP 复合发光的特征。红移量定义为图 2(a) 中的 F 谱线以及 A 谱线之间的能量差。图 2 中 $L_w = 3.2$ nm, 在光生载流子密度 $n = 4.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 变化到 $n = 1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的情况下红移量为 64.7 meV。谱线红移归因于 EHP 的多体效应所致的能隙收缩^[12]。在高的激发强度下, 产生高密度的 EHP, 它们之间的相互交换作用以及库仑屏蔽修正能, 降低了禁带的能隙, 重正化后的禁带宽度为^[17]

$$E_g(n, L_w) = E_g(0, L_w) - \beta(L_w)n^{1/3}, \quad (2)$$

式中的 $E_g(0, L_w)$ 为没有多体作用的禁带能隙, 多体作用下的禁带能隙 $E_g(n, L_w)$ 为载流子浓度 n 以及阱宽 L_w 的函数, $\beta(L_w)$ 为阱宽 L_w 的函数。

3.2 PL 谱峰位的红移与阱宽的关系

图 3 为在相同的激发功率密度下 (1.08 GW/cm^2),

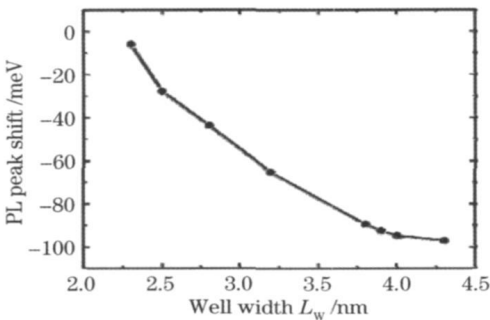


图 3 在相同的激发功率密度 $P_{ex} = 1.08 \text{ GW/cm}^2$ 下
对应不同阱宽处的 PL 峰的位移

Fig. 3 Shift of PL peak for different well widths with the same excitation power density P_{ex} of 1.08 GW/cm^2

EHP PL 谱的峰位的红移随着阱宽的变化, 容易看出其红移量随着宽增大而增加, 但红移量的增加率却逐渐减少。并且阱宽 $L_w = 2a_B = 4$ nm 左右为能带重正化的一个临界点: 当 $L_w < 2a_B$ 时, PL 谱峰位的红移量随着阱宽增大而增大; 而 $L_w > 2a_B$ 时, 红移量逐渐呈现出饱和的趋势。

在 $L_w < 2a_B$ 区域, 强的量子局域效应起主导作用。当阱宽越小, 量子局域效应的作用越明显, QW 就越趋于二维模型, 在高的载流子密度下, PL 谱峰位的红移是多体效应引起的能带收缩以及带内填充效应的竞争结果。在理论上 S. Das Sarma 等^[12] 对 III-V 族 QW 的多体效应与阱宽的关系作了研究, 发现在相同的载流子密度下, 随着阱宽增大, 多体效应导致的能级收缩红移反而减小, 但所研究的阱宽从二维渐变到三维, 没有体现出阱宽在 $2a_B$ 左右小范围内的规律; 在实验上 G. Tankle 等^[10, 11] 研究了阱宽小于 a_B 的 GaAs QW 在载流子密度为 10^{11} cm^{-2} 量级时的能隙收缩红移量 (10~30 meV) 随阱宽减少而增大^[10], 而在载流子密度为 10^{12} cm^{-2} 量级时红移量 (30~50 meV) 与阱宽无关^[11]。由于他们研究对象的载流子浓度都不是很高, 不必考虑带内填充效应。

在实验中, 由于激发强度在 10^{14} cm^{-2} 的量级, 在如此高的激发强度下, 带内填充效应也不可忽略^[11, 18]。带内填充效应导致的蓝移趋势随着阱宽减少而更加明显。随着阱宽减少, 状态密度减少^[8], 电子和空穴在带内填充的位置更加远离导带底和价带顶, 费米能量增大, 使谱线发生蓝移的倾向, 如图 4 所示, 在实验结果中可从 PL 谱线的形状看出。图 5 为阱宽为 3.2 nm 的 QW 的 PL 谱线, 图中实线为实验结果, 虚线为对谱线的高斯拟合。可以看出谱线的低能侧与拟合曲线符合得很好, 而高能侧有

一定程度的展宽,这一展宽为高载流子密度下带内填充效应的结果^[19]。由于多体效应的能带收缩与带内填充效应的竞争结果,使谱线峰位发生红移,红移量随着阱宽增大而增大。

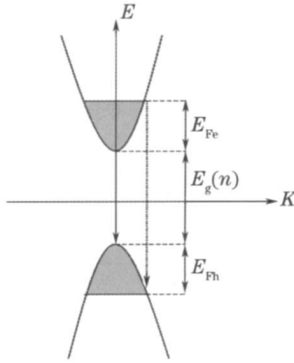


图 4 带内填充效应的直接跃迁过程使谱线有蓝移的倾向

Fig. 4 Blue shift trend of PL peak for direct transition due to intraband filling

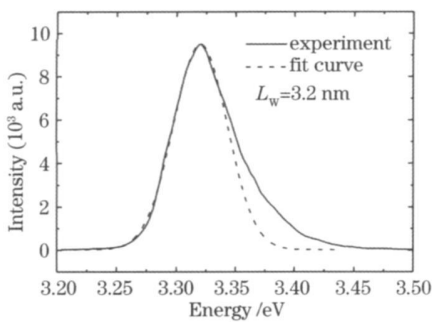


图 5 量子阱的 PL 谱

Fig. 5 PL spectra of single quantum well

发光谱的峰位能量 E_{\max} 的变化可以表示为^[18]

$$\Delta E_{\max} = \Delta E_g(n, L_w) + (E_{Fe} + E_{Fh})/2, \quad (3)$$

式中 $\Delta E_g(n, L_w)$ 为 EHP 多体效应导致的能隙收缩,由(2)式计算, E_{Fe} 与 E_{Fh} 分别为电子和空穴的费米能级。由于阱宽很小以及镁元素的含量很低(10%),量子局域化起主导作用,内建电场强度的影响在高的载流子密度下可以忽略不计^[15]。阱宽在 2.3~4.0 nm 之间,红移量与阱宽近似线性增加的。

当 $L_w > 2a_B$ (4.0 nm) 时,量子局域效应变弱,此时 PL 峰位的红移量逐渐呈现出饱和的趋势(100 meV)。这点是不难理解的:在强的量子局域效应区域,电子空穴在垂直于阱平面的方向的运动受到限制,其空间波函数随着不同的阱宽有着不同程度的压缩或变形,计算能带重正化时必须考虑二维或者准二维的模型;另一方面,只要阱宽足够大,电子空穴的运动几乎没有受到限制,材料的光学性

质过渡到三维模型,多体效应引起的能带收缩也仅与载流子密度有关,与阱宽无关。

4 结 论

在极高的激发功率密度下系统地研究了阱宽在 $2a_B$ 左右的 ZnO 单量子阱的时间积分 PL 谱。研究发现在载流子密度为 $n = 1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时,不同阱宽处 EHP 的 PL 谱峰值位置有不同的红移量。在 $L_w < 2a_B$ 时,量子局域效应起主导作用,红移量的大小与阱宽近似线性增长关系,红移主要是由 EHP 的多体效应导致的能隙收缩以及在极高的载流子密度下,带内填充效应导致的蓝移这两种机理相互竞争作用的结果。 $L_w > 2a_B$ 时,量子局域效应变弱,红移量受到二维量子局域效应作用的影响也越来越弱,并且逐渐呈现出饱和的趋势(100 meV)。说明 $L_w > 2a_B$ 的时候, QW 由于多体效应导致的能隙收缩逐渐过渡到体材料的模型。这一结果证实了 ZnO 材料的激子玻尔半径 $a_B \approx 2 \text{ nm}$,与其它方法测出的数值相一致^[15]。

参 考 文 献

- 1 T. Tianya, C. Junjie, J. Xue. Research progress of excitonic luminescence in zinc oxide [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(9): 25~30
- 谭天亚, 陈俊杰, 江雪. 纳米微晶结构氧化锌中激子发光的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2008, **45**(9): 25~30
- 2 K. Zheng, C. Xu, H. Zhou *et al.*. Patterned growth of ZnO nanofibers [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(3): 238~239
- 3 C. Jiangbo, W. Li, S. Xueqiong *et al.*. Affect of ZnO thin film of pulsed laser deposition by substrate temperatures [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1539~1544
- 陈江博, 王丽, 苏雪琼等. 基片温度对脉冲激光沉积 ZnO 薄膜性质的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(6): 1539~1544
- 4 W. Yi, J. Wei, X. Guangjian *et al.*. Photocurrent of ultraviolet photoconductive detectors with ZnO thin film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(12): 284~287
- 王怡, 江伟, 邢光建等. ZnO 薄膜紫外探测器的光电性质[J]. *中国激光*, 2008, **35**(12): 284~287
- 5 S. H. Park, D. Ahn. Spontaneous and piezoelectric polarization effects in wurtzite ZnO/MgZnO quantum well lasers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(25): 253503~253509
- 6 S. Zaitsev, D. Yakovlev, A. Waag. Renormalization of the band gap in highly photoexcited type II ZnSe/BeTe structures [J]. *Semiconductors*, 2009, **43**(2): 212~217
- 7 P. Seoung-Hwan. Many-body optical gain of GaInNAs/GaAs strained quantum-well lasers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(6): 890~892
- 8 M. R. Kim, C. Tong. Many-body effects for a quasi-two-dimensional electron-hole plasma including finite well-width [J]. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2001, **225**(1): 185~191
- 9 M. R. Kim, C. H. Kim, B. H. Han. Exchange-correlation induced energy-level shift in quantum wells with strain [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(6): 3197~3202
- 10 G. Bongiovanni, J. L. Staehli. Properties of the electron-hole plasma in GaAs (Ga, Al) As quantum wells: the influence of the

- finite well width [J]. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**(12): 8359~ 8363
- 11 G. Trankle, H. Leier, A. Forchel *et al.*. Dimensionality dependence of the band-gap renormalization in two- and three-dimensional electron-hole plasmas in GaAs [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(4): 419~ 422
- 12 S. Das Sarma, R. Jalabert, S. R. E. Yang. Band-gap renormalization in semiconductor quantum wells [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(12): 8288~ 8294
- 13 P. Vashishta, R. K. Kalia. Universal behavior of exchange-correlation energy in electron-hole liquid [J]. *Phys. Rev. B*, 1982, **25**(10): 6492~ 6495
- 14 A. Yamamoto, T. Kido, T. Goto *et al.*. Bandgap renormalization of ZnO epitaxial thin films [J]. *Solid State Commun.*, 2002, **122**(1-2): 29~ 32
- 15 B. P. Zhang, B. L. Liu, J. Z. Yu *et al.*. Photoluminescence and built-in electric field in ZnO/Mg_{0.1}Zn_{0.9}O quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(13): 132113
- 16 K. Claus, H. Robert, F. Johannes *et al.*. Room-temperature stimulated emission of ZnO: alternatives to excitonic lasing [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(11): 115203~ 115211
- 17 E. Kuokstis, J. W. Yang, G. Simin *et al.*. Two mechanisms of blueshift of edge emission in InGaN-based epilayers and multiple quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(6): 977~ 979
- 18 N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery *et al.*. Two-dimensional electron-hole liquid in single Si quantum wells with large electronic and dielectric confinement [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(23): 236802~ 236805
- 19 Y. J. Wang, S. J. Xu, Q. Li *et al.*. Band gap renormalization and carrier localization effects in InGaN/GaN quantum-wells light emitting diodes with Si doped barriers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(4): 041903