

CdSe/ZnSe 超薄层中两类量子岛(点)之间的激子转移和它们的光学性质研究^{*}

王防震 陈张海[†] 柳 毅 黄少华 柏利慧 沈学础

(复旦大学物理系,应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

(2004 年 3 月 2 日收到,2004 年 5 月 15 日收到修改稿)

在变温条件下,对 CdSe/ZnSe 超薄层中的两类量子岛(点)进行了荧光光谱研究.在低温时,这两类岛之间的激子转移主要是通过隧穿过程,而随着温度的升高,局域激子的热跳跃逐渐取代隧穿过程成为激子转移的主导机理.研究还发现,小岛是具有准零维光学性质且不同于大岛的纳米团簇,它们激子的光学特性之间存在一定的差异,但实验表明两类量子岛之间又有很大的光学关联.

关键词:量子点,激子, CdSe

PACC:7865K, 7855E, 7135

1. 引 言

自组织量子点因其三个维度上纳米尺度的量子限制,使得它们的电子态密度类似于 δ 函数(常称其为零维(0D)量子结构)^[1],因此具有独特的光学和电学性质,引起了人们的兴趣^[2,3].与某些 III-V 族半导体量子点相比,II-VI 族材料的量子点具有更宽的带隙和较大的激子束缚能,无论是在可见光范围的器件应用方面,还是从基础研究方面考虑,都受到极大关注^[4,5].有研究表明,因 CdSe/ZnSe 材料本身的质地比较软,Cd 的偏析和团簇现象总是伴随在 CdSe 淀积过程中,从而导致生长过程中所谓的小岛(small islands, SIs)的形成.这种小岛通常具有很高的密度($\sim 10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$),是侧向尺寸小于 10 nm 的准零维的量子点^[6-8].另一方面,CdSe 和 ZnSe 之间存在大的晶格失配($\sim 7\%$),这将导致有类似于 Stranski-Krastanov 生长模式应力岛的形成,即所谓的大岛(large islands, LIs).当 CdSe 淀积层厚度达到 1.8 ML (monolayer, 单分子层)时,将形成能与小岛共存于 CdSe/ZnSe 超薄量子结构中的大岛^[9].在 CdSe/ZnSe 应力异质结中,大岛的密度一般比小岛的底一到两个数量级,侧向尺寸大于 10 nm^[8].大岛比小岛具有更高的 Cd 浓度,有望因其足够大的激子束缚能而

应用于室温发光器件^[10].另一方面当温度大于 150 K 时,热激发将导致小岛中大量空态的存在,所以小岛不适合室温器件的应用^[11].由于这两类小量子结构在材料的生长过程中同时存在,因此有必要研究这两类岛中激子的光学特性以及它们之间的关联.

我们在变温条件下,对 1.8 ML CdSe/ZnSe 超薄层中的两类量子岛(点)进行了细致的荧光光谱测量、分析和研究.揭示和证实了在低温下,这两类因不同机理形成的岛之间,通过隧穿过程,小岛中的激子可转移到大岛,并在其中辐射复合.随着温度的升高,激子的热跳跃逐渐取代隧穿而成为两类岛之间激子转移的主要机理.通过与参考量子阱(reference QW)的比较研究表明,大岛中激子的光学性质具有零维激子集合发光的许多共性.小岛因其 Cd 的浓度以及高度侧向尺寸比明显小于大岛,使得它的侧向量子限制较弱,造成小岛的光学性质既不同于大岛,又不同于量子阱中的二维激子,而是介于两者之间的准零维结构的纳米团簇.尽管这两类岛中激子的光学特性存在许多差异,但是它们之间又有很大的光学关联.

2. 实 验

本实验采用的样品是在 GaAs(001)衬底上分子

^{*} 国家自然科学基金(批准号:20244006)资助的课题.

[†] E-mail: zhanghai@fudan.edu.cn

束外延生长的 CdSe/ZnSe 量子结构. 与传统外延方法不同的是, 在 CdSe 层的淀积过程中以 CdS 化合物代替 Cd 元素源, 同时打开 Se 元素源. 在 300 K 衬底温度时, Se 会与 S 发生交换反应, 便会形成 S 污染小于 2% 的 CdSe 淀积层. 通过以下步骤制备量子阱和量子点结构: 首先是在 GaAs (001) 衬底上外延生长 50 nm 的 ZnSe 缓冲层, 随后是 1.8 ML 的 CdSe 淀积层, 最后再外延生长 20 nm 的 ZnSe 覆盖层, 这便形成 CdSe 量子阱; 而在外延生长 ZnSe 覆盖层之前进行几秒钟的停顿, 便生成 CdSe 量子点. 关于利用这种方法生长 CdSe/ZnSe 化合物半导体量子点的详细过程和优点可参看相关文献^[12-14]. 荧光测量在一个氦气闭循环的变温杜瓦 (14—300 K) 中进行. 在低的激发功率下 ($\sim 100 \text{ mW/cm}^2$), 以 He-Cd 激光器的 441.6 nm 谱线为激发光源, 荧光信号经过单色仪分光后由光电倍增管探测接收.

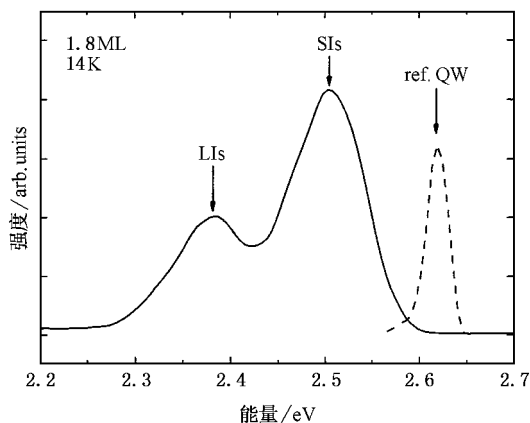


图 1 1.8 ML 的 CdSe/ZnSe 超薄层中, 量子岛(点)(实线)和参考量子阱(虚线)在 14 K 时的荧光光谱

3. 结果和讨论

图 1 是 1.8 ML 的 CdSe/ZnSe 超薄层中 CdSe 量子岛在 14 K 时的荧光光谱(实线所示). 从图中可以看出, 在低温下, 荧光光谱由两个宽的激子发光峰主导. 和图 1 中的参考量子阱(1.8 ML 厚度的 CdSe 淀积层)的发光峰(虚线所示)相比, 考虑到它们的线宽特征、能量位置以及随温度变化的特性, 并参考其他文献报道^[10,15,16], 我们认为这两个激子峰显然不是来自量子阱, 也与 S 污染、浸润层二维结构或其他可能的伴生量子结构不相关联, 而是与 CdSe/ZnSe 超薄层中的两类量子岛相关, 我们分别指认来自小岛(2.51 eV)和大岛(2.38 eV)激子发光峰. 这是首次在

单层 CdSe/ZnSe 超薄层中同时观察到分别来自大岛和小岛的分立的激子发光峰. 尽管大岛的密度比小岛的低一到两个数量级^[8], 但是来自两类岛的激子发光峰的积分强度却可相比拟. 这一结果表明小岛中的激子除在岛内辐射复合外, 还可通过隧穿过程等转移到大岛, 并在其中辐射复合. 可以认为在低的温度下, 隧穿是两类岛之间激子转移的主要机理.

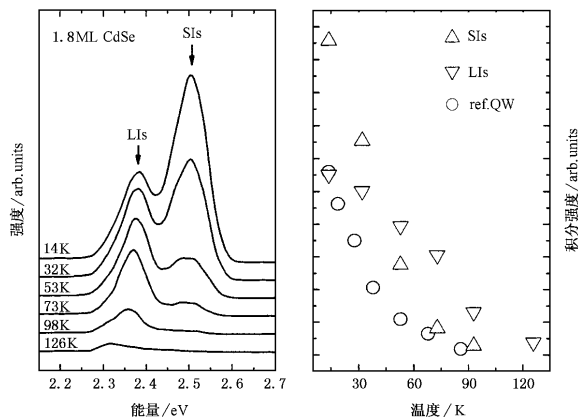


图 2 1.8 ML 的 CdSe/ZnSe 超薄层中两类量子岛(点)(a)在不同温度下的荧光光谱和(b)它们及参考量子阱的荧光积分强度-温度关系

变温条件下对 CdSe/ZnSe 超薄层中的两类 CdSe 量子岛的荧光光谱测量表明(图 2(a), (b)), 随着温度的升高, 小岛发光强度的淬灭速率(平均为 2.34 个积分单位/K)类似于参考量子阱而比大岛的(平均为 1.06 个积分单位/K)快得多, 这表明随着温度升高, 更多的激子从小岛转移到大岛. Litvinov 等利用晶格边缘组分演化分析和数值分析方法已经证实, 大岛中的 Cd 浓度高于小岛^[8]. 而更高的 Cd 浓度将导致更大的激子束缚能^[17], 这是小岛中激子的淬灭速率快于大岛的一个原因. 随着温度的升高, 由于小岛中的激子局域化较浅, 将先于大岛中的激子而离化, 并且热跳跃到具有更深局域能态的大岛中, 随后在其中复合发光. 这时, 热跳跃可能取代隧穿而成为两类岛之间激子转移的主要机理.

图 3 是两类量子岛和参考量子阱的发光峰线宽随温度变化的关系图. 由于两类岛的尺寸和 Cd 浓度的起伏, 其发光峰线宽都明显大于来自量子阱的发光峰 ($\sim 20 \text{ meV}$), 这再次说明它们是不同于量子阱的量子点结构. 大岛的发光峰线宽先是随温度升高而明显收缩, 并在 73 K 左右达到最小 (60 meV), 这是因其局域激子再分布到更低能态的量子点中所致. 然后随着温度的进一步升高, 又因电声子相互作用

用而逐渐展宽,这是自组织量子点荧光光谱的典型指纹特征之一^[18].而在小岛中,没有观察到类似于大岛的发光线宽-温度关系,主要是因为小岛中的热化激子不是转移到小岛本类的更低能量量子点中,而是转移到具有更深局域能态的大岛中.图4是小岛(a)、大岛(b)及参考量子阱(c)的发光峰位在低温时随温度的变化关系.对它们分别进行简单的线性拟合后发现,量子阱发光峰位红移速率为0.084 meV/K,类似于CdSe或者ZnSe体材料能带带隙温度关系.而小岛(0.227 meV/K)和大岛(0.305 meV/K)的荧光峰位的红移速率比量子阱的快几倍.显然,仅用能带带隙随温度的变化是难以解释量子点发光峰位的红移特性,必须同时考虑两类岛中因隧穿和热跳跃导致的局域激子的再分布.

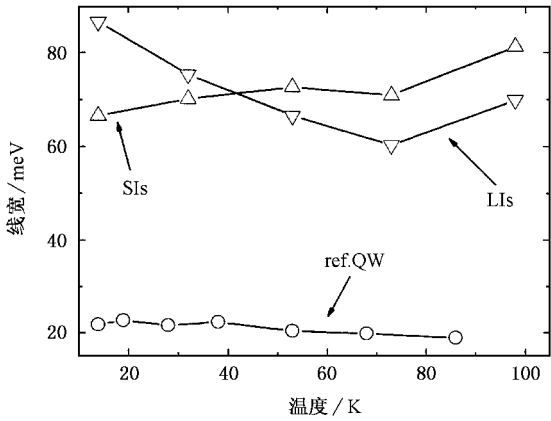


图3 1.8 ML 的 CdSe/ZnSe 超薄层中两类量子岛(点)和参考量子阱的发光线宽随温度的变化关系

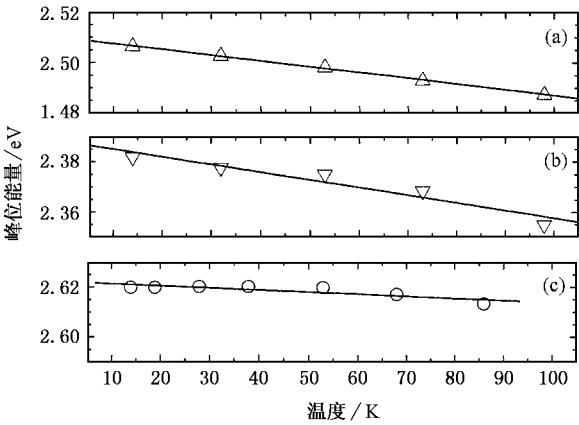


图4 1.8 ML 的 CdSe/ZnSe 超薄层中小岛(a)、大岛(b)和参考量子阱(c)的发光峰位随温度的变化关系(实线为实验点的线性拟合曲线)

图5给出了大岛(a)和小岛(b)激子荧光峰能量积分强度的 Arrhenius 图.用下面的函数分别对其进行拟合,可以求得小岛和大岛激活能:

$$I(T) = I_0/[1 + C \exp(-E_A/kT)],$$

其中 E_A 为激子激活能, C 是一个与跃迁概率以及束缚态、非束缚态之间简并比有关的参数^[19].通过拟合得出 CdSe/ZnSe 超薄层中大岛和小岛的激子激活能分别为 22 meV 和 14.6 meV.大岛的激活能明显大于小岛的激活能,并类似于先前的报道(26—28 meV)^[20,21].较大的激子激活能有利于大岛在室温发光器件方面的应用.

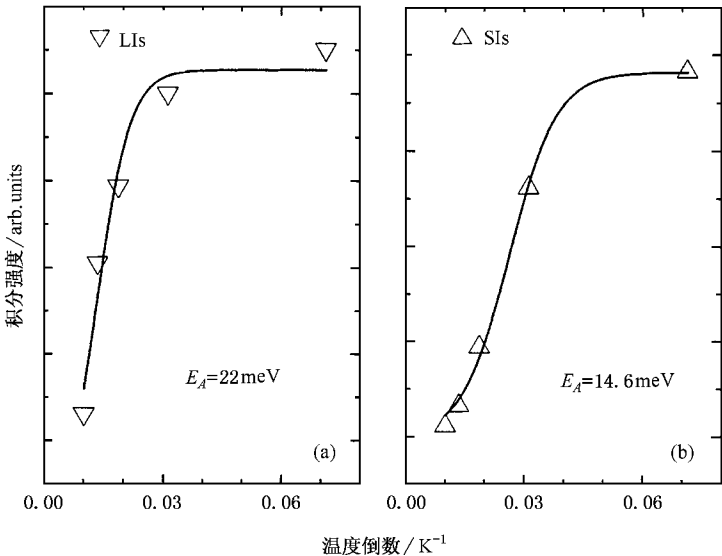


图5 1.8 ML 的 CdSe/ZnSe 超薄层中大岛(a)和小岛(b)荧光峰能量积分强度的 Arrhenius 图(实线是实验点的拟合曲线)

4. 结 论

在变温条件下,对 1.8 ML CdSe/ZnSe 超薄层中的两类量子岛(点)及参考量子阱进行的时间积分荧光光谱研究表明,在低温时,小岛中的大量激子主要是通过隧穿过程,先是转移到大岛,然后在其中复合

发光,而随着温度的升高,局域激子的热跳跃逐渐取代隧穿过程成为激子转移的主导机理.研究还发现,小岛是具有准零维光学性质且不同于大岛的纳米团簇.虽然两类岛激子的光学性质之间存在一定的差异,但实验表明两类量子岛之间又有很大的光学关联.

- [1] Shen X C 2002 *Spectroscopy and Optical Properties of Semiconductors* (Beijing: Science Press) p695 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质(北京:科学出版社) 第 695 页]
- [2] Lv Z D, Li Q, Xu J Z, Zheng B Z, Xu Z Y and Ge W K 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 744 (in Chinese) [吕振东、李 晴、许继宗、郑宝真、徐仲英、葛惟锟 1999 物理学报 **48** 744]
- [3] Wang X D, Liu H B, Niu Z C and Feng S L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2230 (in Chinese) [王晓东、刘会 、牛智川、封松林 2000 物理学报 **49** 2230]
- [4] Besombes L, Kheng K, Marsal L and Mariette H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155307
- [5] Flissikowski T, Hundt A, Lowisch M, Rabe M and Henneberger F 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3172
- [6] Schikora D, Schwedhelm S, As D J, Lischka K, Litvinov D, Rosenauer A, Gerthsen D, Strassburg M, Hoffmann A and Bimberg D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 418
- [7] Peranio N, Rosenauer A, Gerthsen D, Sorokin S V, Sedova I V and Ivanov S V 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16015
- [8] Litvinov D, Rosenauer A, Gerthsen D and Ledentsov N N 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16819
- [9] Preis H, Fuchs K and Gebhardt W 2001 *Phys. Stat. Sol. (b)* **224** 527
- [10] Strassburg M, Deniozou Th, Hoffmann A, Heitz R, Pohl U W, Bimberg D, Litvinov D, Rosenauer A, Gerthsen D, Schwedhelm S, Lischka K and Schikora D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 685
- [11] Wachter S, Dal Don B, Schmidt M, Baldauf M, Dinger A, Kurtz E, Klingshirn C and Kalt H 2001 *Phys. Stat. Sol. (b)* **224** 437
- [12] Kurtz E, Schmidt M, Baldauf M, Wachter S, Grün M, Litvinov D, Hong S K, Shen J X, Yao T, Gerthsen D, Kalt H and Klingshirn C 2000 *J. Cryst. Growth* **214/215** 712
- [13] Kurtz E, Shen J, Schmidt M, Grün M, Hong S K, Litvinov D, Gerthsen D, Oka T, Yao T and Klingshirn C 2000 *Thin Solid Films* **367** 68
- [14] Kurtz E, Schmidt M, Baldauf M, Litvinov D, Gerthsen D, Kalt H and Klingshirn C 2001 *Phys. Stat. Sol. (b)* **224** 185
- [15] Kimse H, Schneider R, Neumann M and Henneberger F 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1329
- [16] Strassburg M, Deniozou Th, Hoffmann A, Rodt S, Turck V, Heitz R, Pohl U W, Bimberg D, Litvinov D, Rosenauer A, Gerthsen D, Schwedhelm S, Kudryashov I, Lischka K and Schikora D 2000 *J. Cryst. Growth* **214/215** 756
- [17] Dal Don B, Dianoux R, Wachter S, Schmidt M, Kurtz E, Von Freymann G, Neuberth U, Klingshirn C, Wegener M and Kalt H 2002 *Phys. Stat. Sol. (b)* **229** 463
- [18] Karczewski G, Mackowski S, Kutrowski M, Wojtowicz T and Kossut J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3011
- [19] Kim J C, Rho H, Smith L M, Jackson H E, Lee S, Dobrowolska M and Furdyna J K 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 214
- [20] Sebald K, Michler P, Passow T, Hommel D, Bacher G and Forchel A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2920
- [21] Funato M, Balocchi A, Bradford C, Prior K A and Cavenett B C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 443

Exciton transfer and the optical properties of two types of quantum islands (dots) in ultrathin CdSe/ZnSe layers^{*}

Wang Fang-Zhen Chen Zhang-Hai[†] Liu Yi Huang Shao-Hua Bai Li-Hui Shen Xue-Chu

(*State Key Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(Received 2 March 2004 ; revised manuscript received 15 May 2004)

Abstract

We have investigated the temperature-dependent photoluminescence of two types of quantum islands in ultrathin CdSe/ZnSe layers. At low temperatures, excitons in these two types of quantum islands can transfer by tunneling. The hopping process of the localized excitons gradually becomes the dominant mechanism with increasing temperature. We found that the small islands are nano-scale clusters with quasi-zero-dimensional properties, which are different from those of the large islands. Experiments indicated that these two types of islands are optically correlated although their excitonic properties are different.

Keywords : quantum dots, exciton, CdSe

PACC : 7865K, 7855E, 7135

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10244006).

[†] E-mail : zhanghai@fudan.edu.cn