

# 调制掺杂 ZnSe/BeTe II 型量子阱结构中的 内秉电场和新型带电激子\*

冀子武<sup>1)†</sup> 鲁云<sup>2)</sup> 陈锦祥<sup>3)</sup> 三野弘文<sup>2)</sup> 秋本良一<sup>4)</sup> 山正二郎<sup>1)</sup>

1) 东京大学物性研究所, 柏 277-8581, 日本)

2) 千叶大学工学部城市环境系统学科, 千叶大学自然科学研究科, 千叶 263-8522, 日本)

3) 东京大学生产技术研究所, 东京 153-8505, 日本)

4) 产业技术综合研究所超高速光学器件研究实验室, 茨城 305-8568, 日本)

(2007 年 5 月 8 日收到, 2007 年 6 月 9 日收到修改稿)

报道了调制掺杂的 ZnSe/BeTe/ZnSe II 型量子阱 (type-II QW) 在低温 (2—5 K) 条件下的光致发光 (PL), 光致发光激发 (PLE) 和磁性光致发光 (magneto-PL) 光谱的实验结果. 观察到非掺杂样品的 PL 有两个很强的主发光峰而掺杂样品只有一个的奇异发光. PL 直线偏振度和 PLE 的测量结果都表明了这些空间间接型跃迁 PL 是来自两个异质界面的贡献, 非掺杂样品的两个主发光峰的分离则是起因于 QW 结构中的内秉电场 (built-in electric field). 在平行于 QW 生长方向的强磁场中, 掺杂样品的发光强度和主发光峰能量都显示了一个光学 Shubnikov-de Hass (SdH) 振荡. 这些特征及另外的吸收光谱测量结果都表明, 在掺杂样品中已经形成了一个高浓度的二维电子气; 它具有 type-II QW 所特有的带电激子的特征.

关键词: 光致发光, 二维电子气, 带电激子, II 型量子阱

PACC: 7855, 7320D, 7135, 6322

## 1. 引 言

近年来, 有关不同量子构造中带电激子 (charged exciton 或 trion) 的研究已有较多的报道<sup>[1-3]</sup>. 这个带电激子作为激子-电子的复合体 (exciton-electron complex) 是由两个电子 (或空穴) 与一个空穴 (或电子) 组成的一种费密子. 但是, 有关电子与空穴空间分离的 II 型量子阱 (Type-II QW) 结构中带电激子的报道却很少.

自从 1991 年第一个基于半导体化合物 ZnSe 的蓝-绿激光二极管问世以来<sup>[4]</sup>, II-VI 族异质结构在光电子器件领域中的潜在应用已经引起了许多研究者的浓厚兴趣<sup>[5-7]</sup>. ZnSe/BeTe II 型量子阱作为一种新型的 II-VI 族异质结构具有许多优点: (1) 好的晶格匹配; (2) II 型能带构造, 且导带 (或价带) 边有一个大的能量落差  $\Delta E_{CB}$  (或  $\Delta E_{VB}$ )<sup>[8]</sup>; (3) 很强的面内光学各向异性 (in-plane optical anisotropy)<sup>[9]</sup>.

ZnSe/BeTe 的上述结构特点, 使得电子和空穴发生空间分离, 并分别处在很深的势阱中 (电子处在 ZnSe 层, 空穴处在 BeTe 层), 彼此向相邻势阱中渗透的波函数也很弱, 所以有一个很长的复合发光寿命<sup>[10,11]</sup>. 因此, ZnSe/BeTe type-II QW 结构非常适合用于观察由空间分离的电子和空穴组成的复合态 (complex states, 如带电激子, 激子分子和激子聚合物等)<sup>[12,13]</sup>. 但据我们所知, 迄今为止还没有关于调制 n 型掺杂 (n-doped) ZnSe/BeTe II 型量子阱结构中辐射性质 (radiative properties) 的详细报道.

为了调查空间间接光致发光的起源, 本文设计并制作了 4 个不同掺杂程度 (或不同构造) 的 ZnSe/BeTe/ZnSe type-II QW, 并进行了光致发光 (PL), 光致发光激发 (PLE), 以及磁性发光 (magneto-PL) 的光谱测量. 根据测量结果, 解释了这些异常发光的发光机理, 分析了 n 型掺杂样品中带电激子发光的可能性.

\* 日本文部省科学研究资助特别领域研究 (2) 批准号: 15034203) 及基础研究 (C) (批准号: 15540310) 资助的课题.

† E-mail: ji@issp.u-tokyo.ac.jp, jiziwu@gmail.com

## 2. 样品结构及实验方法

本实验所用的 ZnSe/BeTe/ZnSe 样品是在日本国家产业技术综合研究所(AIST)用分子束外延(MBE)的方法生长的<sup>[14]</sup>. 本实验共准备了4个样品(代号分别为A, B, C, D),它们的有源层(active layer)参数及掺杂层厚度参数如表1所列. 如表1所示, 如果将 ZnSe/BeTe/ZnSe 看作一个周期, 那么样品A, B和D只有一个周期的有源层, 而样品C具有三个周期的有源层, 且每两个相邻周期之间用90 nm的  $Zn_{0.77}Mg_{0.15}Be_{0.08}Se$  缓冲层隔开. 每个样品的所有有源层都被夹在两个厚度为200 nm的  $Zn_{0.77}Mg_{0.15}Be_{0.08}Se$  缓冲层之间. 图1显示了掺杂样品B的生长过程及z方向上的能带结构. 对于所有的样品, 有源层 ZnSe/BeTe/ZnSe 中的两个异质界面被相应地选择形成一种 Zn—Te 或 Te—Zn 化学键结构<sup>[14]</sup>.

表1 4个样品的有源层及掺杂层设计参数

样品代号	ZnSe层厚度/ML	BeTe层厚度/ML	ZnSe层厚度/ML	ZnCl <sub>2</sub> 厚度/nm	有源层周期数
A	28	10	28	/	1
B	28	10	28	3	1
C	28	10	28	5	3
D	40	10	20	/	1

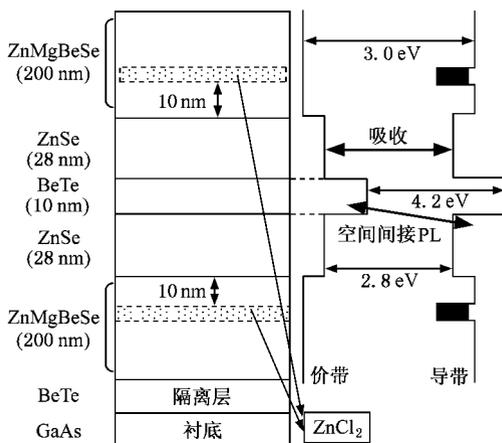


图1 晶体结构及z方向能带示意图

在 PL 和 PLE 光谱测量中, 使用了脉冲宽度为 100 fs, 重复频率为 76 MHz 的倍频锁模 Ti 蓝宝石激光器作为激发光源. 激发波长为 370 nm (3.35 eV), 信号接收器为液态氮冷却的 CCD 阵列. 对于强磁

场测量, 使用了氩激光的 UV 领域的发振线 (351 nm) 作为激发光源. 所用的强磁场由脉冲磁铁产生, 最高磁场强度可达 50 T. 磁场方向和入射光方向相同并垂直于异质界面(即法拉第配置). 上述各种光谱的测量均是在低温(液态氮温度)下进行的. 信号检测使用了 ANDOR TECHNOLOGY 公司的 ICCD 探测器.

## 3. 实验结果与讨论

样品A的空间间接跃迁 PL 光谱如图2所示. 由图2可见, PL 光谱显示了2个很强的主发光峰  $H_a$  和  $L_a$ , 并分别位于 1.913 eV 和 1.833 eV 的能量位置. 此外, 图中还有两个较弱的标有 1LO 和 2LO 的峰, 这是来自  $L_a$  峰的声音伴线(LO-phonon replicas). ZnSe 的 LO-声子能量为 31 meV<sup>[15]</sup>.

如前所述, 由于对所有的样品均在其异质界面上形成了 Zn—Te(在 ZnSe/BeTe 界面)和 Te—Zn(在 BeTe/ZnSe 界面)形式的化学键, 并且它们位于互相垂直的  $[1\bar{1}0]$  和  $[110]$  方向上<sup>[16]</sup>. 因此, 如果有一个外加电场或者内在电场(即内秉电场)的话<sup>[11]</sup>, 这个电场将会导致斯塔克效应, 从而降低量子阱结构(或说能带结构)在生长方向上的对称性, 这样就可以观察到来自两个异质界面的各向异性 PL<sup>[16,17]</sup>. 因此通过测定这些空间间接跃迁 PL 的直线偏振度  $P_1$ (polarization), 就可以鉴别出各个主发光峰是来自哪个界面<sup>[11]</sup>.

如图2所示, 样品A在  $[1\bar{1}0]$  和  $[110]$  轴线方向上的直线偏振 PL 光谱显示了一个很强的直线偏振度:

$$P_1 = (I_{1\bar{1}0} - I_{110}) / (I_{1\bar{1}0} + I_{110}), \quad (1)$$

其中,  $I_{1\bar{1}0}$  和  $I_{110}$  分别为在  $[1\bar{1}0]$  和  $[110]$  偏振方向上 PL 成分的强度. 并且发光峰  $H_a$  和  $L_a$  具有相反的偏振倾向, 其  $P_1$  值分别为 -52% 和 48%. 据此可以判明发光峰  $H_a$  和  $L_a$  是分别来自于不同的界面<sup>[11]</sup>. 然而, 如图3所示, 掺杂样品的 PL 却只有一个主发光峰(图3(a)中的  $M_b$  或图3(b)中的  $M_c$ ), 并且随着掺杂量的增加, 发光峰的  $P_1$  值也依次降低(样品B的  $P_1$  值约为 22%, C 约为 3% 几乎接近于零). 据此可以得出以下结论: 随着掺杂量的增加, 来自于两个界面且  $P_1$  符号相反的两个主发光峰在能量上将相互接近, 并逐渐重合成为一个发光峰,

因而  $P_1$  也逐渐降低(如图 2,3 所示). 同时也注意到,随着掺杂量的增加,主发光峰的峰位能量也依次减小. 对于掺杂样品的峰位降低,可认为是起因于能隙的重整( band gap renormalization ). 此外我们还发现,掺杂样品的主发光峰显示了一个反玻尔兹曼分布的非对称性,因而它具有带电激子型跃迁(作为基态,有一个 K-分布)的典型特征<sup>[11,18]</sup>.

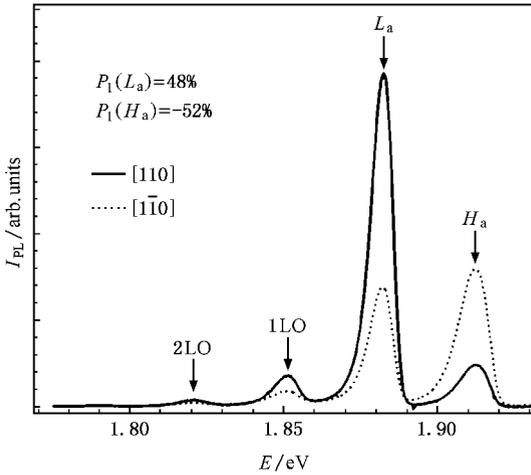


图 2 样品 A 在  $1\bar{1}0$  方向(实线)和  $110$  方向(虚线)的直线偏振间接 PL 光谱. 纵轴  $I_{PL}$  为发光强度,横轴  $E$  为光子能量.  $P = 1 \text{ W/cm}^2, T = 5 \text{ K}$

根据上述实验结果,我们认为在非掺杂的量子结构(如样品 A)中应该存在着一个内秉电场<sup>[11]</sup>. 这个内秉电场使  $z$  方向上的能带结构产生倾斜(如图 4 所示),导致来自两个界面的空间间接发光在能量上发生分离,从而出现两个主发光峰(如样品 A 的情况)<sup>[16,17]</sup>. 然而通过掺杂,形成了费米面,它屏蔽了量子结构中的内秉电场,结果两个阱层(即 ZnSe 层)的费米面就变得处在相同的能级上,因而只能观测到一个主发光峰(如样品 B 和 C 的情况). 这样就可以很好地解释调制掺杂 ZnSe/BeTe/ZnSe QW 结构中的奇异发光现象.

为了证实这一设想,本实验对另一个非对称结构,没有掺杂的样品(即样品 D)的 PL 和 PLE 光谱也进行了测量,其结果如图 5 所示. 由图 5 中的插图可见,样品 D 的 PL 光谱特征也与样品 A 相类似:两个主发光峰( $H_d$  和  $L_d$ ),且拥有符号相反的高直线偏振度  $P_1$ (分别为  $-53\%$  和  $35\%$ ),图 5 显示了样品 D 的 PLE 测量结果. 其中, PLE( $H_d$ ) 和 PLE( $L_d$ ) 光谱是将信号探测器的探测波长分别固定在 PL 的  $H_d$  和  $L_d$  峰位上(如图 5 的插图所示),改变激发光

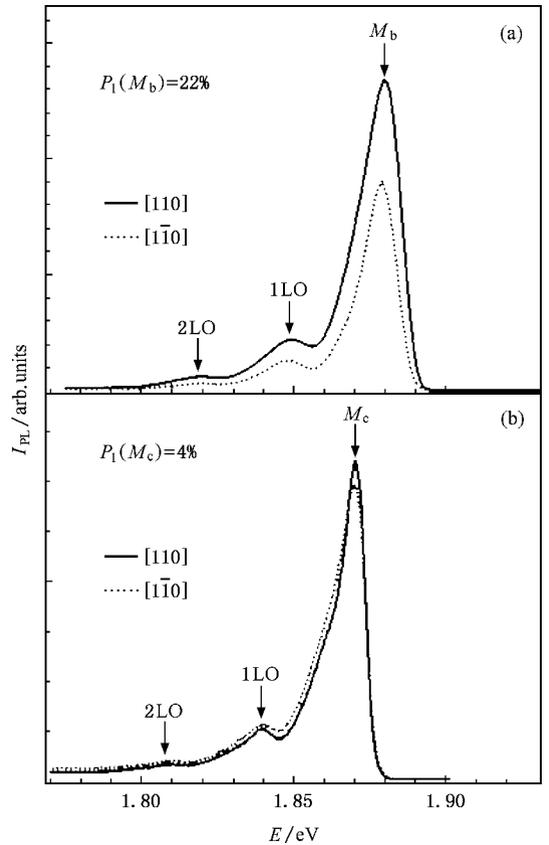


图 3 样品 B (a) 和样品 C (b) 在  $1\bar{1}0$  方向(虚线)和  $110$  方向(实线)的直线偏振间接 PL 光谱. 纵轴  $I_{PL}$  为发光强度,横轴  $E$  为光子能量.  $P = 1 \text{ W/cm}^2, T = 5 \text{ K}$

波长得到的. 我们已经测量过样品 D 的反射光谱,发现 40 ML 宽的 ZnSe 层的反射峰位于约 2.82 eV 的能量位置,而 20 ML 的反射峰位于约 2.86 eV 的位置(作为参考,样品 B 的 28 ML 宽的 ZnSe 层的反射峰位于约 2.84 eV 的位置<sup>[14]</sup>). 由图 5 可见,随着激发光能量的增加, PLE( $H_d$ ) 和 PLE( $L_d$ ) 光谱分别在能量 2.82 eV 和 2.86 eV 附近显示了较强的发光. 因此发光峰  $L_d$  和  $H_d$  分别是来自 20 ML (monolayer) 和 40 ML 宽的 ZnSe 层的空间间接发光(如图 4). 据此可以断定,在非掺杂 QW 结构中确实存在着一个内秉电场,并且这个电场应该产生如图 4 所示的效果.

图 6 (a) 为样品 C 在强磁场中的空间间接 PL 光谱,图 6 (b) 是它的发光强度和主发光峰能量与磁场  $B$  的关系曲线. 由图可见,随着磁场增加, PL 的发光强度和主发光峰能量都显示了一个振荡行为. 并且在样品 B 中也观察到与此相似的振荡现象. 但是对于非掺杂样品,却没有观察到这样的光学振荡,随着磁场的增加只是显示了一个单调的变化,即发

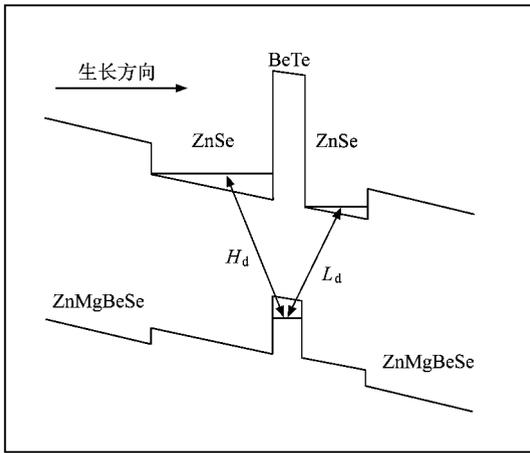


图4 样品 D 中内秉电场对能带的影响

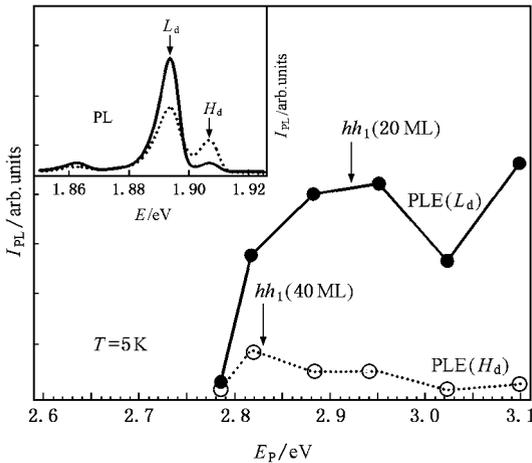


图5 样品 D 的 PLE 光谱 横轴  $E_p$  为激发光能量 插图为样品 D 在  $1\bar{1}0$  方向(虚线)和  $110$  方向(实线)的直线偏振间接 PL 光谱 横轴  $E$  为光子能量 纵轴  $I_{PL}$  为发光强度;  $P = 9 \text{ W/cm}^2$ ,  $T = 5 \text{ K}$

光强度单调减小,而主发光峰的能量单调增加.非掺杂样品的这个光学行为被认为是由强磁场下的塞曼分裂所致.也就是说,塞曼分裂使得电子和空穴分别处在最低能级  $-1/2$  和  $+3/2$  上,然而这两个能级之间的跃迁(inter-band transition)却是被禁止的.我们已经报道过掺杂样品中 ZnSe 层的吸收和反射(即 type-I 吸收和反射)光谱测量的结果<sup>[14]</sup>.在文献[14]中,观测到了 ZnSe 层中空间直接跃迁型带电激子的存在,证实了 ZnSe 层中已经形成了二维电子气(2DEG)<sup>[14]</sup>.综上所述,我们认为图6所显示的振荡是一个光学 Shubnikov-de Hass (SdH) 振荡.这种振荡在 type-I 结构中会经常被观察到<sup>[19-22]</sup>.在磁场

中,由于费密能级与朗道能级的共鸣效应,使得 2DEG 的状态密度发生调制,从而导致 PL 强度和主发光峰能量出现最小或最大.

然而,我们注意到这个振荡比我们预期的由费密能级和朗道能级交叉而引起的振荡要弱.这个现象可以根据 Tsuchiya 等人<sup>[23]</sup>和 Katayama 等人<sup>[24]</sup>报道的电子空穴多体间相互作用(many-body interaction)来理解.即峰位的振荡被认为是由二维电子和空穴之间的自能(self-energies)效应引起的.同时我们也注意到,图6所示的振荡与根据掺杂量推导出的费密能级所引起的振荡在周期上有一些偏离.导致以上偏离的原因,是由于光激发所产生的电子-空穴对(electron-hole pairs)的寿命是随磁场变化的(尤其是在强磁场的情况下).

由此,我们认为掺杂样品的间接跃迁 PL 主要是来自于带电激子的贡献.当然,要完全探明这个间接跃迁 PL 的性质,在实验和理论上还有待于进一步的调查.

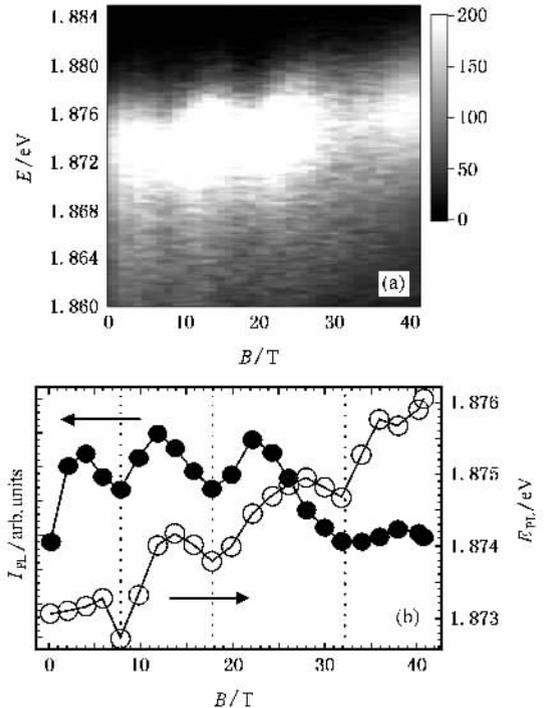


图6 样品 C 在强磁场下的 PL 光谱,  $P = 8 \text{ W/cm}^2$ ,  $T = 2 \text{ K}$  (a) PL 光谱的条纹像 (streak image) (b) 发光强度  $I_{PL}$  和发光峰能量  $E_{PL}$  随磁场变化的光学 SdH 振荡曲线

## 4. 结 论

为了调查调制掺杂 ZnSe/BeTe/ZnSe II 型量子阱

空间间接发光的起源,本文分别测量了 PL,PLE 和 magneto-PL 光谱. PL 直线偏振度的测量结果表明,非掺杂样品的两个主发光峰分别起源于两个界面,而这个双峰的出现则是由 QW 结构中的内秉电场所致. 随着掺杂量的增加,ZnSe 层中形成的 2DEG 屏蔽了这个电场,使原来倾斜的能带排列变得平坦. 因此两个异质结界面上的空间间接跃迁在能量上趋

于相同,所以只能观察到一个相互重叠的主发光峰. 随后,PLE 的测量结果也证实了非掺杂结构中内秉电场的存在. 掺杂样品的 PL 在强磁场中显示了一个光学 SdH 振荡,并且主发光峰显示了带电激子型跃迁的典型特征. 因此可以认为掺杂 QW 结构的 PL 主要是来自这个  $\Pi$  型量子阱所特有的新型带电激子的贡献.

- [ 1 ] Kheng K, Cox R T, Merle d'Aubigne Y, Franck B, Saminadayar K, Tatarenko S 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1752
- [ 2 ] Finkelstein G, Bar-Joseph I 1995 *Nuovo Cim-ento II* **17D** 1239
- [ 3 ] Cox R T, Huard V 1998 *Acta Phys. Pol. A* **94** 99
- [ 4 ] Haase M A, Qiu J, DePuydt J M, Cheng H 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 1272
- [ 5 ] Zaitsev S V, Maksimov A A, Dorozhkin P S, Kulakovskii V D, Tartakovskii I I, Yakovlev D R, Ossau W, Hansen L, Landwehr G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245310
- [ 6 ] Platonov A V, Kochereshko V P, Ivchenko E L, Yakovlev D R, Ossau W, Fischer F, Waag A, Landwehr G 1998 *Acta Phys. Pol. A* **94** 479
- [ 7 ] Wang F Z, Chen Z H, Bai L H, Huang S H, Shen X C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2628 [ in Chinese ] 王防震、陈张海、伯利慧、黄少华、沈学础 2006 *物理学报* **55** 2628 ]
- [ 8 ] Waag A, Fisher F, Lugauer H J 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 792
- [ 9 ] Yakovlev D R, Ivchenko E L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2421
- [ 10 ] Maksimov A A, Zaitsev S V, Tartakovskii I I, Kulakovskii V D, Gippius N A, Yakovlev D R, Ossau W, Euscher G, Waag A, Landwehr G 2000 *Phys. Status Solidi B* **221** 523
- [ 11 ] Zaitsev S V, Maksimov A A, Kulakovskii V D, Tartakovskii I I, Yakovlev D R, Ossau W, Hansen L, Landwehr G, Waag A 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 652
- [ 12 ] Butov L V, Filin A I 1998 *Phys. Rev. B* **58** 1980
- [ 13 ] Mino H, Fujikawa A, Akimoto R, Takeyama S 2004 *Physica E* **22** 640
- [ 14 ] Ji Z W, Yamamoto H, Mino H, Akimoto R, Takeyama S 2004 *Physica E* **22** 632
- [ 15 ] Yakovlev D R, Platonov A V, Ivchenko E L, Kochereshko V P, Sas C, Ossau W, Hansen L, Waag A, Landwehr G, Molenkamp L W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 257401
- [ 16 ] Platonov A V, Kochereshko V P, Ivchenko E L, Mikhailov G V, Yakovlev D R, Keim M, Ossau W, Waag A, Landwehr G 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3546
- [ 17 ] Tourmié E, Bousquet V, Faurie J P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2859
- [ 18 ] Sanvitto D, Hogg R A, Shields A J, Whittaker D M, Simmons M Y, Ritchie D A, Pepper M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 13294
- [ 19 ] Chen W, Fritze M, Nurmikko A V, Vekley D, Colvard C, Lee H 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 2434
- [ 20 ] Chen W, Fritze M, Walecki W, Nurmikko A V, Ackley D, Hong J M, Chang L L 1992 *Phys. Rev. B* **45** 8464
- [ 21 ] Chen W, Fritze M, Nurmikko A V, Hong M, Chang L L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 14738
- [ 22 ] Meimer K, Potemski M, Hawrylak P, Zhang Y H, Ploog K 1997 *Phys. Rev. B* **55** 7685
- [ 23 ] Tsuchiya T, Katayama S, Ando T 1996 *Surf. Sci.* **361** 376
- [ 24 ] Katayama S, Ando T 1993 *Physica B* **184** 115

# Built-in electric field and a new type of charged excitons observed in modulation-doped ZnSe/BeTe type-II quantum well<sup>\*</sup>

Ji Zi-Wu<sup>1)†</sup> Lu Yun<sup>2)</sup> Chen Jin-Xiang<sup>3)</sup> Mino Hirofumi<sup>2)</sup> Akimoto Ryoichi<sup>4)</sup> Takeyama Shojiro<sup>1)</sup>

<sup>1</sup> *Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan*

<sup>2</sup> *Department of Urban Environment System Faculty of Engineering, and Graduate School of Science and Technology, Chiba University, Chiba 263-8522, Japan*

<sup>3</sup> *Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Mekurao 153-8505, Japan*

<sup>4</sup> *AIST, Ultrafast Photonic Devices Laboratory, Ibaraki 305-8568, Japan*

(Received 8 May 2007; revised manuscript received 9 June 2007)

## Abstract

We report results of the photoluminescence, photoluminescence excitation, and magneto-photoluminescence spectra measurements performed on modulation doped ZnSe/BeTe/ZnSe type-II quantum well structures at low temperature (2—5 K). The non-doped sample showed two distinct peaks, while the doped one showed one peak only. The linear polarization degree measured in both photoluminescence and the photoluminescence excitation spectroscopy indicates that photoluminescence transitions of an indirect type takes place at respective heterointerfaces. The peak splitting in the non-doped sample was caused by a built-in electric field resulting from the spatial separation of charges along the growth axis. We found optical Shubnikov-de Hass oscillations in both the photoluminescence intensity and the transition energy under a high magnetic field perpendicular to the well. These features and the additional absorption (or reflection) spectra measurements demonstrated that two-dimensional electron gas of a high concentration was formed in the doped samples. All these present the signature of charged excitons and also of a correlated excitonic phase of type-II quantum wells.

**Keywords** : luminescence, two-dimensional electron gas, charged exciton, type-II quantum well

**PACC** : 7855, 7320D, 7135, 6322

<sup>\*</sup> Project supported by Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas(2)( Grant No. 15034203 )and Basic Research ( C )( Grant No. 15540310 ) from The Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan.

<sup>†</sup> E-mail : ji@issp.u-tokyo.ac.jp, jiziwu@gmail.com