

多晶碲化锌薄膜载能子超快动力学实验研究

贾琳 唐大伟 张兴

Experimental study of ultrafast carrier dynamics in polycrystalline ZnTe nanofilm

Jia Lin Tang Da-Wei Zhang Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 087802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.087802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I8>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

B 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的实验及理论研究

Experimental and theoretical investigation of transparent and conductive B doped ZnO film

物理学报.2013, 62(24): 247802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247802>

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$  量子阱中电子-LO 声子的散射率

Electron-LO phonon scattering in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$  quantum well

物理学报.2013, 62(22): 226301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.226301>

室温制备低电阻率高透过率 H, W 共掺杂 ZnO 薄膜

Room temperature deposition of highly conductive and transparent H and W co-doped ZnO film

物理学报.2013, 62(1): 017803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017803>

球壳量子点中极化子和量子比特的声子效应

The phonon effect of polaron and qubit in spherical shell quantum dot

物理学报.2012, 61(18): 186301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.186301>

W 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的理论及实验研究

Theoretical and experimental investigation of W doped ZnO

物理学报.2012, 61(13): 137801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.137801>

## 多晶碲化锌薄膜载能子超快动力学实验研究\*

贾琳<sup>1)</sup> 唐大伟<sup>2)</sup> 张兴<sup>1)†</sup>

1) (清华大学航天航空学院, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

2) (中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190)

(2014年10月18日收到; 2014年11月18日收到修改稿)

利用双波长飞秒激光抽运-探测实验方法测量了掺氮多晶 ZnTe 薄膜在飞秒激光加热情况下载能子超快动力学过程. 采用包含电子弛豫过程和晶格加热过程的理论模型拟合实验数据, 二者符合得很好. 拟合得到 10 ps 以内影响掺氮多晶 ZnTe 薄膜表面超快反射率变化的三个弛豫过程的时间常数均为亚皮秒量级. 其中, 正振幅电子弛豫过程是由电子-光子相互作用引起的载流子扩散和带间载流子冷却过程, 负振幅电子弛豫过程是由缺陷造成的光激载能子的俘获效应引起的, 晶格加热过程主要通过电子-声子耦合过程进行的.

关键词: 碲化锌, 多晶, 飞秒激光, 载能子

PACS: 78.55.Et, 78.47.J-, 63.20.kd, 63.20.kg

DOI: 10.7498/aps.64.087802

## 1 引言

ZnTe 是宽禁带 II-VI 族直接带隙半导体, 室温下带隙宽度为 2.26 eV, 在太阳能电池、太赫兹器件<sup>[1]</sup>、波导以及绿光光电二极管等<sup>[2]</sup>方面具有良好的应用前景. 在光伏研究领域, 多结叠层太阳能电池因其能有效利用太阳光谱, 提高电池的光电转换效率而成为第三代太阳电池的研究热点之一. ZnTe 的禁带宽度大、太阳光谱吸收范围广, 适合应用于多结太阳电池的顶电池<sup>[3]</sup>, 若与 III-V 族材料体系太阳能电池结合, 有望获得更高光电转换效率的新型多结太阳电池. 目前, 这类新型电池还处于初步研究阶段, 因此有必要对 II-VI 材料的光激载能子行为进行深入研究, 以揭示影响薄膜电池光电转换的主要物理过程, 为电池器件优化设计提供依据.

材料中光激发载能子相互作用时间极短, 为飞秒或者皮秒量级. 飞秒激光因具有极高的时间分辨率, 成为近年来研究光子、电子和声子等载能子之间相互作用过程的有力的实验手段<sup>[4,5]</sup>. Collier

和 Holzman<sup>[6]</sup> 采用飞秒激光热反射法得到了 ZnSe 体材料、微米尺度多晶材料和纳米复合材料的载流子寿命分别为 6 ns, 1.5 ns 和 95 ps. Qi 等<sup>[7]</sup> 采用飞秒激光热反射法研究了单晶 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 载能子相互作用过程, 发现电子-声子相互作用以及缺陷引起的电子俘获效应是引起材料反射率变化的根本作用机理. Jia 等<sup>[8]</sup> 研究了多晶 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄膜载能子相互作用, 得到光子激发、载能子热化以及载能子扩散过程均为亚皮秒时间尺度. 本文采用双波长飞秒激光抽运-探测实验系统研究 p 型掺杂多晶 ZnTe 薄膜载能子相互作用过程, 并结合理论模型得出不同延迟时间内影响反射率变化的主要物理过程.

## 2 研究原理及方法

## 2.1 研究原理

飞秒激光超快加热半导体薄膜的过程中, 半导体薄膜中价带电子首先吸收光子, 从价带激发到导带, 然后被激发的电子通过载流子扩散、电子-声子耦合过程、相干声子激发以及电子-空穴复合等能量弛豫过程, 能量重新降低到光激发前的状态. 这

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51206094, 51327001, 51336009) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: x-zhang@tsinghua.edu.cn

里采用三弛豫过程<sup>[9]</sup>来描述在没有相干声子激发的情况下飞秒激光加热半导体薄膜的热输运过程. 电子弛豫过程对反射信号的贡献 $R_e$ 表达式为

$$R_e = A_{e1} e^{-t/t_{e1}} + A_{e2} e^{-t/t_{e2}}, \quad (1)$$

其中,  $A_{e1}$ ,  $A_{e2}$  和  $t_{e1}$ ,  $t_{e2}$  分别是电子振幅和衰减时间;  $R_{e1}$  和  $R_{e2}$  分别描述电子弛豫过程对反射信号的贡献 $R_e$ 的两个指数项  $A_{e1} e^{-t/t_{e1}}$  和  $A_{e2} e^{-t/t_{e2}}$ . 晶格加热过程对反射信号的贡献 $R_l$ 表达式为

$$R_l = A_l(1 - e^{-t/t_l}), \quad (2)$$

其中,  $A_l$  和  $t_l$  分别是晶格加热过程的振幅和时间常数. 材料在光激发下的反射信号 $R$ 为

$$R = (R_e + R_l)U(t), \quad (3)$$

其中 $U(t)$ 是阶跃函数. 由于研究的载能子相互作用的时间尺度和激光脉冲宽度相当, 所以卷积效应必须考虑<sup>[8]</sup>, 最终探测到的样品热反射信号 $\Delta R/R$ , 即反射信号的相对变化为

$$\frac{\Delta R}{R} = R \otimes G, \quad (4)$$

其中,  $G$  是抽运光和探测光的互相关函数,  $\otimes$  是卷积运算符.

## 2.2 样品加工及实验装置

选择厚度为 500  $\mu\text{m}$  的半绝缘 GaAs(001) 为衬底, 采用射频等离子氮源原位掺杂法在衬底上分子束外延生长掺氮多晶 ZnTe 薄膜样品. 采用台阶仪测量得到薄膜厚度为 860 nm.

本文采用双波长飞秒激光抽运-探测实验方法<sup>[10]</sup>, 实验光路图见图 1. Ti:sapphire 激光器产生超短脉冲激光, 脉冲宽度为 100 fs, 重复频率为 80 MHz, 中心波长为 800 nm. 采用半波片和偏振分光棱镜将激光器出口脉冲激光分为抽运光和探测光, 并且抽运光和探测光的强度可由半波片进行调节. 强的抽运光作为加热光, 经过电光调制器调制到特定的频率, 并由硼酸铍倍频晶体模块倍频为 400 nm 蓝光, 然后经过 10 倍物镜聚焦在样品表面以激发半导体薄膜中载能子. 弱的探测光 (800 nm) 经过延迟模块以特定的延迟时间到达样品表面, 对样品表面的反射信号进行测量. 这里采用蓝光加热、红光探测, 并且蓝光、红光都经由物镜垂直聚焦在样品表面, 样品表面的垂直反射光经过滤除效率为  $10^{-9}$  的滤蓝光片, 将加热光滤除, 探测光进入光

电探测器. 单波长实验系统通常采用偏振滤光的方式, 滤除效率仅为  $10^{-6}$ , 因此, 这种双波长的飞秒激光热反射系统相比于单波长飞秒实验系统大幅度提高了实验精度.

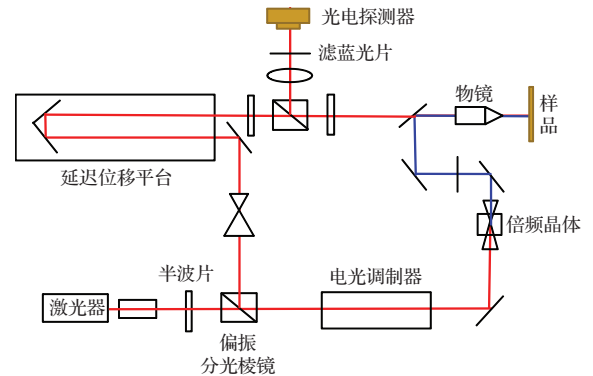


图 1 飞秒激光抽运-探测热反射系统

Fig. 1. Schematic diagram of the femtosecond laser pump-probe thermorefectance system.

对于金属材料<sup>[11,12]</sup>, 电子温度变化 $\Delta T_e$ 和声子温度变化 $\Delta T_l$ 引起的反射率相对变化为

$$\frac{\Delta R}{R} = a\Delta T_e + b\Delta T_l, \quad (5)$$

其中,  $a$ ,  $b$  分别表示电子和声子温度变化对样品表面反射信号的影响大小<sup>[13,14]</sup>. 而本实验的研究对象是 ZnTe 半导体材料, 反射率随半导体表面温度的变化关系尚不明确, 需通过 (1)–(4) 式来描述样品表面的反射率变化.

## 3 测量结果分析

由于 400 nm 蓝光光子能量为 3.1 eV, 大于 ZnTe 薄膜禁带宽度 (2.26 eV), 样品将通过吸收光子以及带间跃迁等过程产生光激载能子. 800 nm 红光光子能量为 1.55 eV, 小于 ZnTe 薄膜禁带宽度. 因此红光作为探测光, 探测样品载能子超快动力学过程. 设定延迟位移平台的时间步长为 50 fs, 采用图 1 所示的双波长飞秒激光抽运-探测实验系统对掺氮多晶 ZnTe 薄膜表面热反射信号进行测量, 电光调制器调制频率选取为 9 MHz, 实验测量结果如图 2 中三角形所示, 图中数据做了归一化处理. 从图 2 可以看出, 热反射信号在 1 ps 左右达到最大值, 这和价带电子吸收光子, 实现带间跃迁的时间尺度相当. 值得注意的是, 这里测量得到的多晶 ZnTe 半导体薄膜的上升时间 (1 ps) 远大于典型的金属材料反射信号到达最大值的时间 (约 300 fs)<sup>[15]</sup>, 说明电子-电子相互作用导致了 ZnTe 薄膜载能子延迟

热化,从而使反射信号到达最大值的时间推后. 实验信号达到最大值之后,在1 ps内,反射信号又迅速降低到0.4,并在接下来的7 ps缓慢下降,但都没有恢复到初始未加热的状态. 这里的下降过程与电子-声子相互作用过程的时间尺度相当.

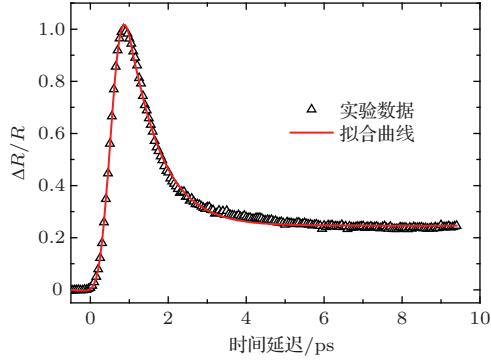


图2 时间步长为50 fs时多晶ZnTe薄膜的热反射信号  
Fig. 2. Thermoreflectance signal of polycrystalline ZnTe with the time step of 50 fs.

为了进一步探讨掺氮多晶ZnTe薄膜在光激发情况下载能子相互作用的物理过程,采用(1)–(4)式理论模型来拟合实验测量数据,拟合结果如图2实线所示. 从图2可以看出,包含电子、声子弛豫过程的理论模型能很好地预测掺氮多晶ZnTe薄膜热反射信号的实验结果,拟合得到三个弛豫过程 $R_{e1}$ ,  $R_{e2}$ ,  $R_1$ 的时间常数和振幅结果如表1所列.

表1 理论模型拟合实验结果得到的拟合参数  
Table 1. Parameters fitted from the experimental data and theoretical model.

弛豫过程	振幅 $A(A_{e1}, A_{e2}, A_1)$	时间常数 $t(t_{e1}, t_{e2}, t_1) / \text{ps}$
电子弛豫过程( $R_{e1}$ )	0.15	0.75
电子弛豫过程( $R_{e2}$ )	-0.05	0.61
声子弛豫过程( $R_1$ )	0.03	0.86

将拟合得到的参数代入(1)–(4)式,总的拟合模型和三个弛豫过程如图3所示. 从图3可以看出,光激载能子和晶格加热引起超快反射信号变化,由两个振幅为正的过程( $R_{e1}$ 和 $R_1$ )和一个振幅为负的过程( $R_{e2}$ )组成. 电子弛豫过程 $R_{e1}(t_{e1} = 0.75 \text{ ps})$ 为电子-光子相互作用引起的载流子扩散和带间载流子冷却过程. 被激发的电子密度 $N$ 可由双极性扩散过程给出[16]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} + \frac{(1 - R_0)F}{\xi \tau E_{\text{ph}}} e^{-(t/\tau)^2} e^{-z/\xi}, \quad (6)$$

其中, $D$ 是双极性扩散系数, $R_0$ 是抽运光反射率, $F$ 是抽运光强度, $\xi$ 是光学渗透深度, $\tau$ 是激光脉宽, $E_{\text{ph}}$ 是抽运光光子能量. 双极性扩散系数 $D$ 可以由 $D = (kT/e)\mu$ 给出,其中, $k$ 是玻尔兹曼常数, $T$ 是温度, $e$ 是电子电荷, $\mu$ 是迁移率.

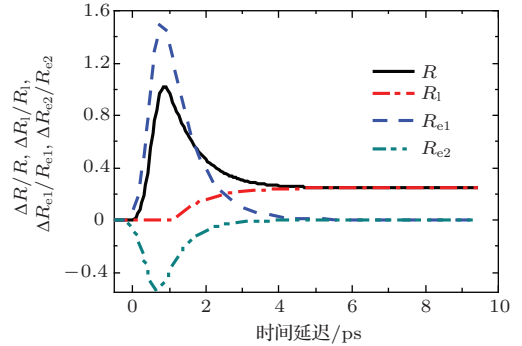


图3 (网刊彩色) 理论模型 $R$ 以及三个弛豫过程对反射信号的贡献 $R_{e1}$ ,  $R_{e2}$ ,  $R_1$   
Fig. 3. (color online) The best fit to data from theoretical model and the three relaxation processes.

由(6)式计算得到的载流子扩散的衰减时间为1 ps左右,比利用(1)–(4)式拟合实验数据得到的衰减时间(0.75 ps)长,说明在这个时间尺度内,反射信号的迅速衰减是由被激发的电子扩散以及温度共同决定的. 晶格加热过程 $R_1$ 的特征时间为0.86 ps,此时电子和声子处于非平衡状态,晶格加热主要通过电子-声子耦合过程进行. 由表1可以看出, $R_{e2}$ 具有负的振幅,因此 $R_{e2}$ 在图3中表现为负的反射率变化,其主要原因可能是缺陷造成的光激载能子的俘获效应. 这种效应会使自由电子的寿命降低到1 ps以下,和拟合得到的 $R_{e2}$ 过程的衰减时间(0.61 ps)符合. 这种负反射率的过程在多晶 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 薄膜[8]和单晶 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜[7]中也被报道过.

为了在更长的时间尺度研究掺氮多晶ZnTe薄膜表面反射率变化,分别测量了100 ps和4 ns样品表面反射率的变化. 时间尺度为100 ps的实验数据如图4所示,电光调制器调制频率分别为4, 6和9 MHz. 从图4可以看出,在这三种调制频率下,反射信号重合性很好,并且在100 ps时间尺度未降为初始未加热的状态. 时间尺度为4 ns左右的实验数据如图5所示,电光调制器调制频率仍设定为4, 6和9 MHz. 从图5可以看出:在前500 ps,三种调制频率得到的热反射信号重合性很好,说明此时改变调制频率对样品表面反射信号没有影响;在500 ps以后,不同调制频率信号曲线开始出现分离,



9 MHz 调制频率得到的反射信号比 4 和 6 MHz 情况下的反射信号衰减得更快。

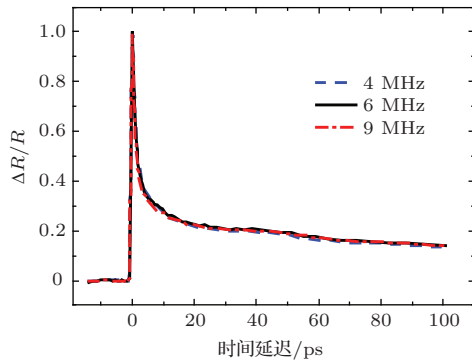


图 4 (网刊彩色) 不同调制频率下多晶 ZnTe 薄膜热反射信号的比较 (时间尺度为 100 ps)

Fig. 4. (color online) Thermoreflectance signal of polycrystalline ZnTe at different modulation frequencies with the timescale of 100 ps.

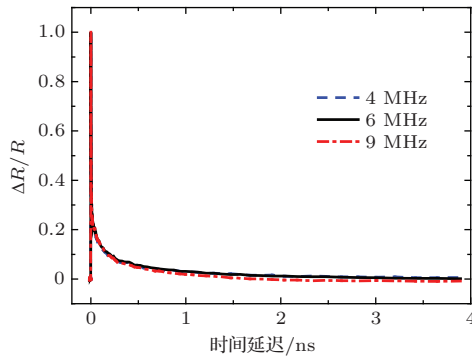


图 5 (网刊彩色) 不同调制频率多晶 ZnTe 薄膜热反射信号的比较 (时间尺度为 4 ns)

Fig. 5. (color online) Thermoreflectance signal of polycrystalline ZnTe at different modulation frequencies with the timescale of 4 ns.

## 4 结 论

本文利用双波长飞秒激光抽运-探测实验方法测量了掺氮多晶 ZnTe 薄膜在激光加热情况下载能电子超快动力学过程。采用包含电子弛豫过程和晶格加热过程的理论模型拟合实验数据,二者符合得很好。拟合得到的 10 ps 以内,正振幅  $R_{e1}$  对应于电子-光子相互作用引起的载流子扩散和带间载流子冷却过程,时间常数为 0.75 ps; 负振幅  $R_{e2}$  是由缺陷造成的光激载能子的俘获效应引起的,时间常数为 0.61 ps; 晶格加热过程对反射信号的贡献  $R_l$  是

主要通过电子-声子耦合过程,时间常数为 0.86 ps。同时测量了时间尺度为 100 ps 和 4 ns 的热反射信号,调制频率为 4, 6 和 9 MHz。发现在 500 ps 之前,调制频率对反射信号影响不大; 在 500 ps 以后,不同调制频率信号曲线开始出现分离, 9 MHz 调制频率得到的反射信号衰减比 4 和 6 MHz 情况下的反射信号衰减得更快。

## 参考文献

- [1] Guo Q X, Kume Y, Fukuhara Y, Tanaka T, Nishio M, Ogawa H, Hiratsuka M, Tani M, Hangyo M 2007 *Solid State Commun.* **141** 188
- [2] Chang J H, Takai T, Godo K, Song J S, Koo B H, Hanada T, Yao T 2002 *Phys. Status Solidi (b)* **229** 995
- [3] Wu S N, Ding D, Johnson S R, Yu S Q, Zhang Y H 2010 *Prog. Photovolt.* **18** 328
- [4] Xia Z L, Fan Z X, Shao J D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3007 (in Chinese) [夏志林, 范正修, 邵建达 2006 物理学报 **55** 3007]
- [5] Wang H D, Ma W G, Guo Z Y, Zhang X, Wang W 2011 *Chin. Phys. B* **20** 040701
- [6] Collier C M, Holzman J F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 042101
- [7] Qi J, Chen X, Yu W, Cadden-Zimansky P, Smirnov D, Tolk N H, Miotkowski I, Cao H, Chen Y P, Wu Y, Qiao S, Jiang Z 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 182102
- [8] Jia L, Ma W G, Zhang X 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 241911
- [9] Wu A Q, Xu X F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 251111
- [10] Zhu J, Tang D W, Wang W, Liu J, Holub K W, Yang R G 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 094315
- [11] Ma W G, Wang H D, Zhang X, Wang W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 064401 (in Chinese) [马维刚, 王海东, 张兴, 王玮 2011 物理学报 **60** 064401]
- [12] Zhu L D, Sun F Y, Zhu J, Tang D W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 130512 (in Chinese) [朱丽丹, 孙方远, 祝捷, 唐大伟 2012 物理学报 **61** 130512]
- [13] Norris P M, Caffrey A P, Stevens R J, Michael Klopff J, Mcleskey Jr J T, Smith A N 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 400
- [14] Hopkins P E, Stewart D A 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 053512
- [15] Rast S, Schneider M L, Onellion M, Zeng X H, Si W D, Xi X X, Abrecht M, Ariosa D, Pavuna D, Ren Y H, Lüpke G, Perakis I 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214505
- [16] Wright O B, Gusev V E 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1190

# Experimental study of ultrafast carrier dynamics in polycrystalline ZnTe nanofilm\*

Jia Lin<sup>1)</sup> Tang Da-Wei<sup>2)</sup> Zhang Xing<sup>1)†</sup>

1) (*Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

( Received 18 October 2014; revised manuscript received 18 November 2014 )

## Abstract

Zinc telluride, due to its direct band gap and broadband light absorption, has the good application prospects in terahertz devices, solar cells, waveguide devices, and green light emitting diodes. In the photovoltaic field, it is possible to further improve the photoelectron conversion efficiency of multi-junction tandem solar cells by combining zinc telluride with III-V semiconductors. Ultrafast photo-excited carrier dynamics is fundamental to understand photoelectron conversion process of nanofilm solar cells. In this study, the ultrafast energy carrier dynamics of N-doped polycrystalline zinc telluride is investigated by using the femtosecond laser two-color pump-probe method at room temperature. The polycrystalline zinc telluride nanofilm is grown on a 500  $\mu\text{m}$  GaAs (001) substrate via molecular beam epitaxy and doped by using a nitrogen ratio frequency plasma cell. The laser pulses with a central wavelength of 800 nm are divided into pump beam and probe beam by a beam splitter, after which the pump beam passes through a bismuth triborate crystal and its frequency is doubled to 400 nm. The 400 nm pump beam and 800 nm probe beam are focused on the sample collinearly through the same objective lens. Photo-excited carriers will be generated since the excitation photon energy of 400 nm pump beam (3.1 eV) is higher than the band gap of zinc telluride ( $\sim 2.39$  eV). The experimental data are analyzed by using the theoretical fitting model which includes energy relaxation processes of electrons and lattice, and the theoretical curves are consistent well with the experimental data. The fitted results show that the three dominated relaxation processes which affect the initial reflectivity recovery are in sub-picosecond time regime. The positive amplitude electron relaxation process is attributed to inter-band carrier cooling and carrier diffusion through electron-photon interactions, and the deduced decay time of this positive amplitude electron relaxation process is about 0.75 ps. The negative amplitude electron relaxation process is characterized as a photo-generated carrier trapping process induced by defects, and the decay time of this process is about 0.61 ps. The lattice heating process is realized through electron-phonon coupling process, and the calculated time constant of the lattice heating is about 0.86 ps.

**Keywords:** zinc telluride, polycrystalline, femtosecond laser, carrier

**PACS:** 78.55.Et, 78.47.J-, 63.20.kd, 63.20.kg

**DOI:** [10.7498/aps.64.087802](https://doi.org/10.7498/aps.64.087802)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51206094, 51327001, 51336009).

† Corresponding author. E-mail: [x-zhang@tsinghua.edu.cn](mailto:x-zhang@tsinghua.edu.cn)