

半导体量子阱中自由激子稳态荧光特征

金世荣 郑燕兰 林 春 钟金权 李爱珍

(中国科学院上海冶金研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

(1997 年 4 月 18 日收到; 1997 年 6 月 20 日收到修改稿)

在不同晶格温度和不同激发光强度下, 测量了四元系 GaInAsSb/GaAlAsSb 单量子阱中自由激子的荧光光谱, 导出了稳态光谱测量条件下自由激子荧光强度与激发光强度和晶格温度的一般性公式. 计算结果表明, 激子相对占有数引起的温度和密度效应会影响激子发光的强度关系. 根据本文的简单模型, 线性比例系数 I/I_0 实际上综合地反映了量子阱中自由激子的荧光效率, 而从激子荧光强度的 Arrhenius 图的最佳拟合中不仅可以得到激子的束缚能和激活能, 而且还能估计出量子阱材料的本底浓度和散射时间常数.

PACC: 7855; 7865; 7850

1 引 言

光致发光光谱(PL)和时间分辨光谱(TRPL)是研究半导体量子阱和超晶格异质结材料光学性质最常用的光谱测量方法. 利用这些实验手段, 人们对量子阱材料中的激子效应^[1-4]、热离化过程^[5,6]、散射过程^[7,8]、复合过程^[9-12]等做了许多研究. 此外, 对不同形状的量子阱结构的俘获时间所做的研究发现^[13-19], 量子阱的俘获时间不仅取决于量子力学决定的纯俘获时间, 而且还依赖于载流子在势垒层中的输运, 因此量子阱的荧光效率既与其材料特性有关, 也与激光器的整体结构包括激活区(即量子阱)外势垒层和限制层的形状以及界面特性密切相关. 但是实验中测得的荧光强度只是个含有多种因素的相对值, 荧光寿命由于与样品质量, 从而与具体的生长过程之间的密切关系, 常常因为不同的样品而分布在很广的范围内, 因此以上两者并不能作为量子阱结构荧光效率的评价标准. 最近, 有人指出可以通过对荧光强度的 Arrhenius 图或者荧光寿命-温度关系的曲线拟合中得到激活能等参数. 虽然实验已经发现激活能与量子阱结构有一定的联系^[12], 但是激活能却完全不能反映出量子阱材料的荧光效率, 而且由于拟合参数在很大程度上取决于所采用的拟合模型, 使得拟合结果的可信度受到怀疑.

另一方面, 以前的实验给出简单的发光强度关系 $I \propto I_0^{\alpha}$ ^[20-24], 其中 I_0 为激发光强度. 如果 $\alpha=1$ 就认为是自由激子发光, $\alpha=2$ 认为是子能带间自由载流子发光, 当 α 介于 1 和 2 之间时, 认为荧光光谱中既有自由激子的发光, 又有子能带间自由载流子的发光. 实际上, 大量的实验发现, 在量子阱材料中, 在低温范围内自由激子的发光往往起主要作用, 而子能带间自由载流子的发光常常可以忽略. 在这种情况下, 考虑到光的耗散, 应该有 $\alpha \leq 1$. 然而实验中却常常发现 α 偏离 1, 例如在低温下出现 $\alpha=1.1$ 这样的测量结果. 迄今未见有人来解释这种异常现象, 同时也缺乏对比例系数 I/I_0 的合理解释.

本文报道在不同晶格温度和不同激发光强度下对四元系 $\text{GaInAsSb}/\text{GaAlAsSb}$ 单量子阱中自由激子荧光光谱的研究结果,导出了稳态光谱测量条件下激子荧光强度与激发光强度和温度的一般性公式.通过简单的模型计算,分析和讨论了激子相对占有数引起的温度和密度效应对激子发光强度关系的影响,以及线性比例系数的实质.

2 样品与实验

实验所用样品为四元系 $\text{GaInAsSb}/\text{GaAlAsSb}$ 单量子阱激光器结构,它由 IV 型固态

GaSb	顶盖层	10 nm
$\text{AlAs}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$		30 nm
$\text{Ga}_{0.82}\text{Al}_{0.18}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$		30 nm
$\text{Ga}_{0.76}\text{In}_{0.24}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$		10 nm
$\text{Ga}_{0.82}\text{Al}_{0.18}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$		60 nm
GaSb	缓冲层	0.5 μm
$\text{n}^+ \text{GaSb}(100)$	衬底	

图 1 样品结构和导带示意图

源分子束外延(SSMBE)设备在 n 型(100)GaSb 衬底上生长,其结构和能带分布如图 1 所示.量子阱外的限制层用来增加对阱内载流子的量子限制作用.光谱测量在 Nicolet 760 傅里叶变换红外光谱仪和 APD 低温实验系统上进行,光谱分辨率设置为 1 cm^{-1} ,样品室温度可在 6.5—350 K 范围内连续可调.采用 Ar^+ 激光器的 514.5 nm 谱线作为激发光源,荧光信号由液氮冷却的 InSb 探测器接收.

在所测量的温度和激发光强度范围内,对荧光线形的分析表

明,实验所用的四元系 $\text{GaInAsSb}/\text{GaAlAsSb}$ 单量子阱样品的荧光主要来自自由激子发光的贡献,考虑到子能带间自由载流子的发光随温度的上升或激发光强度的增强有所增加,因此在计算自由激子荧光强度时,通过线形分析,已经扣除了自由载流子的发光部分.

3 结果与讨论

在不同晶格温度下随激发光强度的变化测量到的自由激子荧光强度如图 2 所示.在我们所用的大部分激发范围内,随着激发光强度的增加,荧光强度近似以线性关系递增,两者之间较好地满足简单的发光强度关系 $I = \eta I_0^2$,与以前的实验报道相一致^[20—24].但从图 2(a)和(b)可清楚地看到两点:第一,线性比例系数 η 随温度的增加而显著地减小;第二,当温度低于 200 K 时,随激发光强度的进一步增强,荧光强度的变化明显地趋于饱和,与此相反,从图 2(b)可发现,在 300 K 温度下,荧光强度随激发光强度的增强,其变化趋势反而有所增强.

我们知道,在半导体量子阱材料中,由于空间限制效应,使得激子束缚能比起体材料来有很大的增加,导致显著的激子效应和在低温乃至室温下明显的激子荧光.最近的实验研究还表明,随着温度的变化,激子与自由载流子发生相互转化,使得激子和自由载流子

的相对占有数发生改变.在稳态光谱实验中,描述半导体量子阱中自由激子和自由载流子

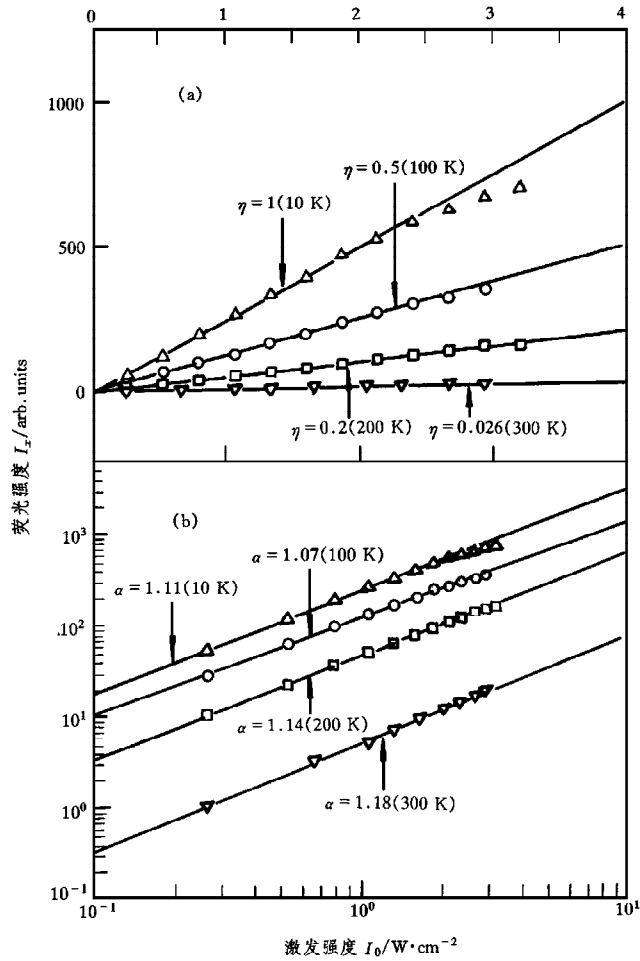


图2 不同晶格温度下测量的激子荧光强度与激发光强度的关系 (a)为线性坐标;(b)为对数坐标

瞬态复合过程的速率方程可表示为

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta n_x)}{dt} &= -R_x \Delta n_x + f(\Delta n, \Delta n_x), \\ \frac{d(\Delta n)}{dt} &= -B(np - n_0 p_0) - f(\Delta n, \Delta n_x) - R_{nr}(T) \Delta n + \frac{1}{\omega} \beta I_0, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $\Delta n_x = n_x - n_{x0}$ 和 $\Delta n = n - n_0 = p - p_0$ 分别代表激发光强度为 I_0 时量子阱内产生的自由激子和自由载流子过剩浓度; B 代表子能带间自由载流子的辐射复合系数; R_{nr} 代表热载流子的非辐射复合系数; β 代表量子阱总的收集效率, 它包括量子阱对激发光的吸收过程、光生载流子在势垒层的输运过程以及激活区对载流子的俘获过程; R_x 代表激子的纯辐射复合速率^[26]

$$R_x = \frac{3}{4} \tau_0^{-1} \left(\frac{2M}{\hbar^2 k_0^2} k_B T + \frac{2\lambda_0^2}{\Lambda_0^2} \right)^{-1}, \quad (2)$$

其中 $\tau = [(e^2/4\pi\epsilon_0) F(\pi/nm_0 c)]^{-1}$ 代表平面层内波矢分量满足条件 $k_{\parallel} < k_0$ 的激子寿命, k_0 代表样品中激子的光波矢; $M = m_e + m_h$ 为激子质量.

将方程组(1)中两个方程相加, 得^[25]

$$\frac{d(\Delta n_x + \Delta n)}{dt} = -R_r(T) \frac{n_0 + \Delta n}{n_c(T)} \Delta n - R_{nr} \Delta n + \frac{1}{\omega} \beta I_0, \quad (3)$$

其中 $R_r = R_x + n_c B$ 代表量子阱中对荧光有贡献的总辐射复合概率; n_0 代表 n 型量子阱材料激活区内多数载流子的平衡值浓度; $n_c(T)$ 代表量子阱材料的特征浓度

$$n_c(T) = \frac{m_e m_h}{M} \frac{k_B T}{\pi \hbar^2} \exp\left(-\frac{E_x}{k_B T}\right). \quad (4)$$

在低激发强度范围内(即假定 $\Delta n \ll n_0$), 由稳态条件 $dN/dt = 0$, 得

$$\Delta n = \frac{\beta n_c}{\omega n_0 R_r} \frac{I_0}{1 + \frac{n_c R_{nr}}{n_0 R_r}}. \quad (5)$$

如果用 I_{PL} 表示(3)式中右边第一项的大小, 它代表自由激子和自由载流子总的辐射复合发光强度, 那么得到自由激子的荧光强度

$$I_x = r_x I_{PL} = \frac{\beta}{\omega} \frac{1}{1 + \frac{n_c R_{nr}}{n_0 R_r}} r_x I_0, \quad (6)$$

其中 r_x 代表自由激子的相对占有数. 根据粒子数守恒原理和电中性条件以及 2D 质量作用定律^[25], 有

$$r_x = \frac{\Delta n_x}{N_0} = 1 - \frac{n_0 + n_c(T)}{2N_0} \left\{ \left[1 + \frac{4N_0 n_c(T)}{[n_0 + n_c(T)]^2} \right]^{1/2} - 1 \right\}, \quad (7)$$

其中 $N_0 = \Delta n_x + \Delta n$ 代表总的光生载流子浓度, 由此可见激子相对占有数主要由晶格温度 T 、激子束缚能 E_x 和光生载流子浓度 N_0 (对应于激发光强度 I_0) 决定.

如果 $n_c R_{nr}/n_0 R_r \ll 1$, 例如在低温条件下, 非辐射复合过程通常可以忽略不计(即 $R_{nr}/R_r \approx 0$), 那么自由激子发光的强度关系可表示为

$$I_x = \frac{\beta}{\omega} r_x I_0. \quad (8)$$

对于给定的量子阱样品, 由于激子相对占有数是晶格温度和激发光强度的强函数, 因此可以近似地忽略量子阱材料收集效率 β 随温度和激发光强度的变化, 于是从(8)式和(4), (7)式可以计算在不同晶格温度下激子荧光强度随激发光强度的变化. 对于阱宽为 10 nm 的四元系 $\text{Ga}_{0.76}\text{In}_{0.24}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}/\text{Ga}_{0.82}\text{Al}_{0.18}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$ 量子阱样品, 计算结果如图 3 所示. 计算中采用的参数如下: $m_e = 0.0392 m_0$, $m_h = 0.342 m_0$, $E_x = 6.3 \text{ meV}$, $n_0 = 5.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, 其中 E_x 和 n_0 通过对实验数据的最佳曲线拟合得到. 此外, 计算中还考虑到了高激发光强度引起的激子屏蔽效应, 激子屏蔽效应导致激子束缚能随激发光强度的增强而下降^[25]. 计算结果表明, 在 10 K 及更低温度下, 当激发光强度大于 10^{11} cm^{-2} 时, 由于激子屏蔽效应, 激子荧光强度的增强有所变缓, 而当温度增加时, 由于激子相对占有数引

起的密度效应,使得荧光强度的斜率随激发光强度的增强而增强,在这种情况下,即使子能带间自由载流子发光比起自由激子发光来可以忽略不计,在较高温度和激发光强度下,仍能导致激子荧光强度超线性地剧烈增大,从而使得指数 α 较大地偏离 1. 我们发现计算结果与上述实验及文献[22]相一致.

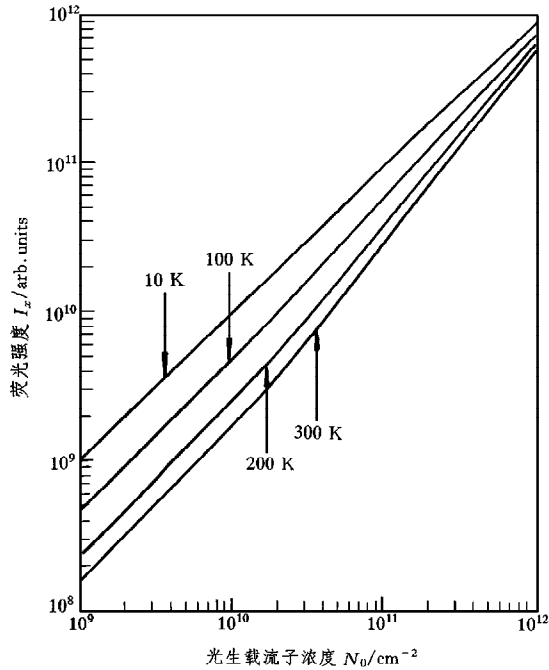


图3 理论计算的激子荧光强度在不同晶格温度下随激发光强度的变化

在低激发光强度范围内,(7)式可以进一步简化,得到在晶格温度 T 时低激发光强度范围内激子的相对占有数

$$r_{x0}(T) = \frac{1}{1 + \frac{n_c(T)}{n_0}}. \quad (9)$$

将(9)式代入(6)式,得到在低激发光强度范围内激子荧光强度关系的一般性公式

$$I_x = \frac{\beta}{\omega} \frac{1}{1 + K + [K + K^2] \frac{R_{nr}}{R_r}} I_0, \quad (10)$$

其中 $K(T) \equiv n_c(T)/n_0$. 相应地,低激发光强度范围内的线性比例系数可表示为

$$n \equiv \frac{I}{I_0} = \frac{1}{\omega} \frac{1}{1 + K + [K + K^2] \frac{R_{nr}}{R_r}} \beta. \quad (11)$$

如前所述,由于 β 代表量子阱总的收集效率,它不仅取决于量子力学决定的纯俘获时间,而且还依赖于载流子在势垒层中的输运. 因此,线性比例系数 η 既与材料特性有关,还与

激光器的整体结构包括激活区(即量子阱)外势垒层和限制层的形状以及界面特性有关,

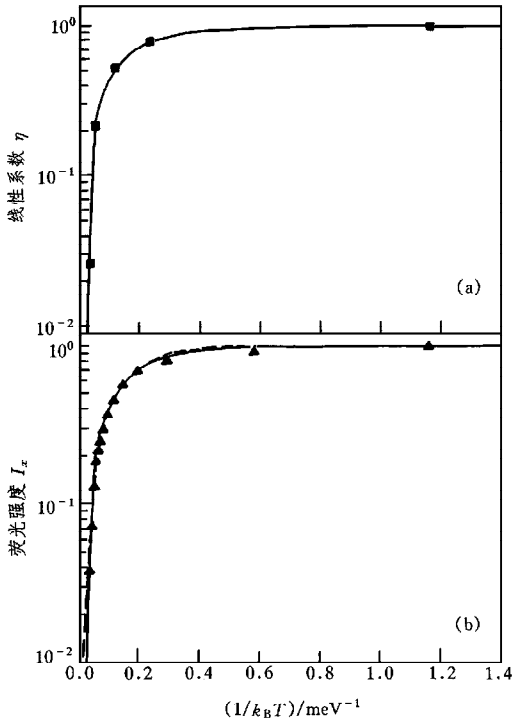


图 4 线性比例系数 η 随温度的变化(a)和激子荧光强度 I_x 随温度的变化(b)的 Arrhenius 图

线性比例系数 η 的大小,实际反映了量子阱结构中自由激子的荧光效率。

(10)和(11)式预期线性比例系数 η 与激子荧光强度的温度关系应该一致,图 4 分别给出实验测得的线性比例系数 η 和激子荧光强度随温度的变化.图中曲线为最佳拟合曲线,其中实线和虚线分别采用表 1 中第一个拟合函数以及(11)式拟合得到.我们发现实验结果与理论预期相当符合.表 1 给出采用不同拟合函数得到的最佳拟合参数,第一个拟合函数是文献中常用的^[24,27],后两个拟合函数分别是(11)式的两种不同的近似.可以看到,以前的模型给出的第一离化能 E_{A1} 明显偏大.此外可以看到,在低温范围内,激子荧光效率随温度的升高而下降的主要原因是激子相对占有数随温度升高而显著减小所致,它归结为温度升高引起的激子热离化过程,而在高温下引起激子荧光效率急剧下降的原因仍是非辐射复合机制的激活和引入.

表 1 采用不同的拟合函数对激子荧光强度 Arrhenius 图最佳拟合得到的拟合参数

拟合函数 I/I_0	E_{A1}/meV	E_{A2}/meV	B^*	C^*	均方根误差
$\frac{1}{1 + B\exp(-E_{A1}/k_B T) + C\exp(-E_{A2}/k_B T)}$	12.0	84.1	4.347	372	61.9
$\frac{1}{1 + Bk_B T\exp(-E_{A1}/k_B T) + Ck_B T\exp(-E_{A2}/k_B T)}$	6.38	136	0.2829 [†]	161	33.4
$\frac{1}{1 + Bk_B T\exp(-E_{A1}/k_B T) + C(k_B T)^2\exp(-E_{A2}/k_B T)}$	6.27	110	0.2784 [†]	2.24	33.1
本文的模型,即(11)式**	6.3	102	0.283 [†]	23	25

* B, C 仅代表四个不同拟合参数中的两个,不同拟合函数的 B, C 之间并没有明确的联系(标†者例外).

** 这里 $E_{A1} = E_x$.

根据(11)式,从拟合参数 B 和 C 还可分别得到对量子阱材料本底浓度和散射概率的估计,对于阱宽为 10 nm 的四元系 $\text{Ga}_{0.76}\text{In}_{0.24}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}/\text{Ga}_{0.82}\text{Al}_{0.18}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$ 量子阱样品,采用前面给出的参数, $n_c = 1.47 \times 10^{10} k_B T \exp(-E_x/k_B T) \text{cm}^{-2}$, 其中 T 的单位为 K. 一般地,半导体量子阱中的非辐射复合系数 R_{nr} 可表示为 $R_{nr} = R_0 + R_s \exp(-E_{A2}/k_B T)$, 其中等

号右边第一项 R_0 代表与温度无关项的贡献,第二项则代表在较高的晶格温度下被激活的非辐射复合过程,其中 R_s 代表量子阱中热载流子受到的散射概率或者热发射概率^[10],它远远大于激子的辐射复合概率; E_{A2} 代表非辐射复合过程的激活能.对于高质量的量子阱样品, $R_0 \ll R_x$.采用如下拟合参数: $B = (1.47 \times 10^{10})/n_0 \text{ meV}^{-1}$, $C = R_s/R_x$,于是从(11)式的最佳拟合参数得: $n_0 = 5.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $R_s/R_x = 23$.对于厚度为 10 nm 的激活区,相当于均匀量子阱材料中 $5.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的本底浓度,与我们所做的 Hall 测量结果 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 相一致.假设与文献中报道的其他量子阱材料一样,四元系 GaInAsSb/GaAlAsSb 量子阱中的激子本征寿命为数百皮秒,那么这意味着量子阱中载流子的散射时间常数为数十皮秒.

4 结 论

在不同晶格温度下研究了四元系 GaInAsSb/GaAlAsSb 单量子阱中自由激子荧光强度与激发光强度的关系,导出了稳态光谱测量条件下激子荧光强度与激发光强度和温度的一般性公式.简单的模型计算表明,由于自由激子相对占有数引起的温度和密度效应,对激子荧光的强度关系产生显著的影响,而线性比例系数的大小实际上恰恰是量子阱材料中自由激子荧光效率的综合表征,它不仅与量子阱的材料特性有关,还与激光器的整体结构包括激活区(即量子阱)外势垒层和限制层的形状以及界面特性有关.此外,根据我们的模型,从对激子荧光强度的 Arrhenius 图或者线性比例系数-温度关系的最佳拟合中,不仅得到了量子阱中激子的束缚能和激活能,还得到了量子阱材料的本底浓度和散射时间常数,前者与 Hall 测量的结果相当符合.

- [1] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 2337.
- [2] M. Grundmann, D. Bimberg, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 13486.
- [3] U. Cebulla, G. Bacher, A. Forchel *et al.*, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 6257.
- [4] Y. Takahashi, S. Owa, S. Kano *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 213.
- [5] M. Colocci, M. Gurioli, A. Vinattieri, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 2809.
- [6] P. Michler, A. Hangleiter, A. Moritz *et al.*, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 1671.
- [7] J. Lee, E. S. Koteles, M. O. Vassell, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 5512.
- [8] Y. J. Chen, E. S. Koteles, J. Lee *et al.*, *Proc. SPIE*, **792**(1987), 162.
- [9] B. K. Ridley, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 12190.
- [10] M. Gurioli, A. Vinattieri, M. Colocci *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 3115; M. Gurioli *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 6922.
- [11] P. Michler, T. Forner, V. Hofsäb *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 16632.
- [12] G. Bacher, H. Schweizer, J. Kovac *et al.*, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 9312; G. Bacher *et al.*, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 9545.
- [13] H. J. Polland, K. Leo, K. Rother *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7635.
- [14] H. Hillmer, A. Forchel, T. Kuhn *et al.*, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 13992.
- [15] U. Cebulla, G. Bacher, A. Forchel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 933.
- [16] B. Deveaud, F. Clérot, A. Regreny *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 2646.
- [17] B. Deveaud, J. Shah, T. C. Damen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 1886.

- [18] J. A. Brum, T. Weil, J. Nagle *et al.*, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 2381.
- [19] A. Weller, P. Thomas, J. Feldmann *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1989), 509.
- [20] 徐仲英、梁基本、许继宗等, 半导体学报, **8**(1987), 329.
- [21] J. E. Fouquet, A. E. Seigman, *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1985), 280.
- [22] J. E. Fouquet, R. D. Burnham, *IEEE J. Quantum Electron.*, **22**(1986), 1799.
- [23] Y. J. Ding, C. L. Guo, S. Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 154; Y. J. Ding, C. L. Guo, J. B. Khurgin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2051.
- [24] S. Iyer, S. Hegde, A. Abul-Fadl *et al.*, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 1329.
- [25] 金世荣等, 物理学报, **46**(1997), 1001; S. R. Jin, A. Z. Li, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 7357.
- [26] V. Srinivas, J. Hryniewicz, Y. J. Chen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 10193.
- [27] J. D. Lambkin, L. Considine, S. Walsh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 73.

INTENSITY RELATIONSHIP BETWEEN EXCITATION AND THE STEADY-STATE PHOTOLUMINESCENCE OF FREE EXCITONS IN SEMICONDUCTOR QUANTUM WELLS

JIN SHI-RONG ZHENG YAN-LAN LIN CHUN ZHONG JIN-QUAN LI AI-ZHEN

(State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics,

Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

(Received 18 April 1997; revised manuscript received 20 June 1997)

ABSTRACT

The photoluminescence (PL) intensity of free excitons in a GaInAsSb/GaAlAsSb quantum well (QW) laser structure is investigated as a function of excitation intensity and lattice temperature. The relationship between PL intensity of free excitons and excitation intensity as well as lattice temperature in the steady-state PL measurements was developed for the quantitative descriptions of the experimental data. Calculations show that the variation of exciton relative population with excitation intensity has strong influence on the relationship between PL intensity of free excitons and excitation intensity. It is found that the linear coefficient I/I_0 is actually the characterization of the exciton photoluminescence efficiency. According to our model, the background density of the quantum well material as well as the scattering time constant of the QW, in addition to the excitonic binding energy and activation energy, is also obtained by fitting the Arrhenius plot of PL intensity.

PACC: 7855; 7865; 7850