

CdTe/CdZnTe 多量子阱激子复合动力学性质的研究^{*}

张希清 王永生 徐 征 侯延冰 王振家 徐叙

(北方交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

Z. K. TANG

(Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong)

汪河州 李伟良 赵福利 蔡志刚 周建英

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275)

(1998 年 4 月 9 日收到)

报道了分子束外延制备的高质量 CdTe/Cd_{0.64}Zn_{0.36}Te 多量子阱结构的光学性质, 由变温光致发光光谱讨论了随温度升高辐射线展宽和辐射复合效率降低的机理. 在变密度激发的皮秒时间分辨光谱中, 发现不同激发密度下发光衰减时间不同, 并研究了它的机理. 在高激发密度下观测到 $n=2$ 的重空穴激子发光.

PACC: 7847; 7340L; 7865

1 引 言

半导体量子阱和超晶格具有大的激子结合能、大的光学非线性和快的非线性响应速度, 它在有源和无源光电子器件中都具有广泛的应用, 因而引起了人们极大的兴趣. 然而到目前为止, 对 III-V 族化合物半导体异质结构的研究, 远比对 II-VI 族化合物半导体异质结构的研究广泛. 实际上, II-VI 族化合物半导体材料的带隙覆盖紫外到远红外区域, 且其材料中的激子结合能也比 III-V 族化合物半导体材料的大. 如在 II-VI 族化合物中结合能较小的 CdTe 中的激子结合能为 10 meV (ZnSe 为 20 meV, CdSe 为 15 meV), 而在 GaAs 中为 4.2 meV. 激子半径也比 III-V 族化合物的小, CdTe 激子半径为 6 nm, ZnSe 激子半径为 4 nm, 而 GaAs 激子半径为 16 nm. 再加上量子阱和超晶格准二维结构使激子结合能增加 2—4 倍, 以至 II-VI 族化合物量子阱和超晶格结构中的激子结合能大于纵光学 (LO) 声子能量, 使此类材料的器件可能有效地在室温工作.

CdTe/CdZnTe 量子阱和超晶格结构已有一些报道^[1-8], 大部分研究集中在 Zn 组分在 0.06—0.15 范围, 主要是讨论轻空穴激子 II 型结构. 对 Zn 组分较大的结构和激子动力

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 69606001) 及中国科学院激发态物理开放研究实验室、中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室基金资助的课题.

学过程作较详细的研究还未见报道. 由于各类光电子器件的制备要求最好能在室温下工作, 这就要求量子阱和超晶格的价带偏差和导带偏差均较大, 对 CdTe/CdZnTe 量子阱要求 Zn 组分大. 另一方面, 半导体量子阱和超晶格材料制备的光电子器件的运行机制都是由激子性质决定, 深入研究量子阱和超晶格的激子传输、复合、衰减以及与其他无激发态的相互作用, 了解量子阱和超晶格中激子运行机理, 对半导体量子阱和超晶格光电子器件的设计及制备非常重要. 基于上述原因, 本文报道高质量大组分 Zn 的 CdTe/Cd_{0.64}Zn_{0.36} 多量子阱结构的制备, 并利用 X 射线衍射 (XRD)、低激发密度下的变温光致发光 (PL) 光谱和变密度激发的皮秒时间分辨光谱研究了该量子阱结构. 由变温度 PL 光谱讨论了随温度升高辐射线展宽和辐射复合效率降低的机理. 在变密度激发的皮秒时间分辨光谱中, 发现不同激发密度下发光衰减时间不同, 认为它的机理可能是无辐射复合引起的. 在高激发密度下观测到 $n=2$ 的重空穴激子发光, 且发光衰减时间比 $n=1$ 的衰减时间短, 是由于 $n=2$ 的重空穴激子与晶格相互作用将能量一部分转移给晶格引起的.

2 实验结果及讨论

2.1 样品的制备和结构特性

CdTe/CdZnTe 多量子阱结构是用分子束外延 (MBE) 生长在不透明的 GaAs(100) 衬底上, 过渡层厚度为 1.6 μm , 覆盖层厚度为 30 nm, 周期为 20 周, 阱宽为 7 nm, 垒宽为 8 nm, Zn 的组分为 0.36.

图 1 为 CdTe/CdZnTe 多量子阱的 XRD 谱. 由图 1 可看出多量子阱在 (400) 的衍射峰, 多量子阱的卫星峰出现了 -5, -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 阶, 这表明垒的组分均匀和有非常好的界面. 如此好的结果在 II-VI 族化合物量子阱和超晶格结构中尚属少见. 图 1 还示出过渡层的衍射峰.

2.2 CdTe/CdZnTe 多量子阱的激子复合特性

在变温度 PL 光谱中, 用 He-Cd 激光器的 325 nm 线作为激发光源, 激光功率为 40 mW, 接收是用双光栅光谱仪和光电倍增管, 光电倍增管输出的微弱信号经锁相放大器放大转为数字信号, 由计算机系统数据进行数据记录和处理.

图 2 为 CdTe/CdZnTe 多量子阱的变温度 PL 光谱. 由图 2 可看出, 低温下出现两个发光峰, 认为高能量发光峰是 $n=1$ 的重空穴激子发光, 低能量发光峰是杂质和缺陷等发光引起的. 随温度升高, 杂质发光逐渐减弱, 最后消失.

$n=1$ 重空穴激子复合随温度升高, 发光峰红移和展宽, 且发光强度减弱. 低温时发光峰的宽度主要由阱垒起伏引起, 高温时激子线宽展宽由于激子与杂质、声子散射引起. 在

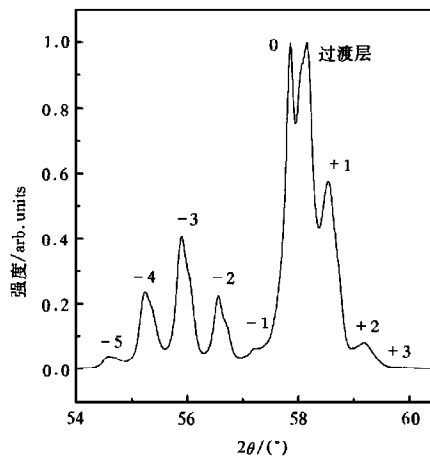


图 1 CdTe/CdZnTe 多量子阱的 XRD 谱

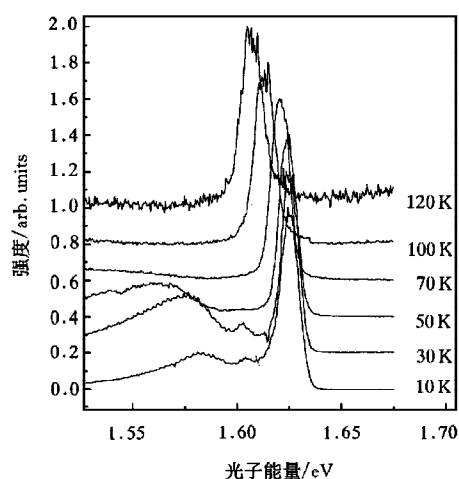


图2 CdTe/CdZnTe 多量子阱的 PL 光谱与温度的关系

较低温度下, 声学声子(LA)的散射作用主导着与温度有关的均匀展宽, 但对线宽的贡献较小^[9-11]. 随温度升高, 声子数迅速增多, LO 声子散射作用导致激子线形展宽. 随温度升高, 杂质离子与激子散射也导致线形展宽, 即高温时晶格结构中的线形展宽主要由于与温度有关的均匀展宽引起, 这一点在 CdTe/CdZnTe 多量子阱结构的器件设计时, 必须加以考虑. 但在多量子阱中生长方向上的周期性影响了声子振动模的对称性, 如 LO 声子的偶极矩只能引起垂直生长层方向上的激子运动, 导致激子-纵光子声子相互作用的明显减弱, 因而比单量子阱好一些. 温度升高, 发光强度减弱是由于全对阱内电子限制作用减弱, 使无辐射复合增强而

导致的热猝灭过程. 较高温度下, 载流子辐射复合和无辐射复合对量子阱和超晶格光电子器件是一个相当重要的物理过程, 近来一般认为载流子的陷阱作用^[12,13]以及载流子热激发出势阱, 并伴随着势垒中的无辐射复合^[14,15]是量子阱和超晶格中辐射复合效率降低的两种主要机制. 此样品的发光强度在低温下降低不很大, 这也说明我们的样品中陷落在失配位错上的激子不可能是主要的发光猝灭机制. 这种发光猝灭机制是材料的本征特性, 与材料的质量没有关系, 为了提高高温下的发光效率, 必须阻止载流子热激发出势阱. 提高限制能, 即提高势垒的高度, 对 CdTe/CdZnTe 多量子阱结构而言, 即增加 Zn 的组分, 这也是本文研究高组分 Zn 的 CdTe/CdZnTe 多量子阱结构的目的所在.

2.3 CdTe/CdZnTe 多量子阱激子动力学

在皮秒时间分辨发光光谱中, 是用 YAG 锁模激光器的二倍频抽运染料激光器(倾倒空), 激光波长为 570 nm, 激光脉冲宽度为 10 ps, 重复频率为 4 MHz, 功率密度为 510 mW/cm², 接收用条纹相机和计算机系统进行控制 and 数据记录及处理.

图 3 为 CdTe/CdZnTe 多量子阱的 77 K 温度下的皮秒时间分辨光谱, 振动曲线为实验曲线, 光滑曲线为拟合激子衰减时间曲线, 其中 *a* 的激发密度为 170 mW/cm², *b* 的激发密度为 85 mW/cm², *c* 的激发密度为 42 mW/cm², *d* 的激发密度为 21 mW/cm². 实验发现, 在较低的不同激发密度下, PL 光谱的形状基本不变, 但衰减时间随激发密度增加而增加, 图 3 *a* 的衰减时间为 64 ps, *b* 的衰减时间为 43.6 ps, *c* 的衰减时间为 37.4 ps, *d* 的衰减时间为 32.3 ps. 不同激发密度下, 衰减时间不同, 我们认为低密度激发下, 随激发密度减小, 衰减时间变短是由于无辐射中心(位错、杂质、缺陷)引起的, 这是因为在 CdTe/CdZnTe 多量子阱结构中, 存在少量的杂质和缺陷, 在非常低的激发密度下, 这些少量的杂质和缺陷(位错)无辐射复合的比例相对较大, 所以衰减时间较短. 当激发密度增加时, 有限杂质和缺陷(位错)由于受空间传递限制, 使之逐渐饱和(瓶颈效应), 而自由激子

复合时间比无辐射复合时间长,因而随激发密度增加,发光衰减时间逐渐趋于激子复合时间,所以随激发密度增加,发光衰减时间逐渐增加,换言之,随激发密度增加,无辐射复合所占的比例越来越小,增加到一定程度,发光衰减时间就是激子复合时间。

图 4 和图 5 分别为在温度为 77 K、功率密度为 510 mW/cm² 激发下得出的 PL 光谱和皮秒时间分辨光谱。图 4 中出现两个发光峰,认为低能(765 nm)发光峰是 $n=1$ 的重空穴激子发光,高能(746 nm)发光峰是 $n=2$ 的重空穴激子复合。覆盖层和过渡层发光应在 650 nm,所以高能发光不是过渡层和覆盖层的发光。图 5 中振动线是实验曲线,光滑线是拟合曲线, a 和 b 分别为 $n=1$ 和 $n=2$ 的重空穴激子衰减曲线。拟合得到 $n=1$ 和 $n=2$ 的重空穴激子衰减时间分别为 87 和 23 ps, $n=2$ 比 $n=1$ 的重空穴激子复合时间短是由于

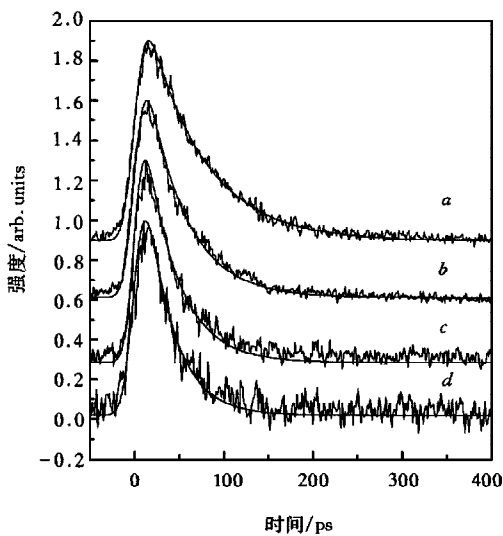


图 3 温度 77 K 不同激发密度下 CdTe/CdZnTe 多量子阱的时间分辨光谱

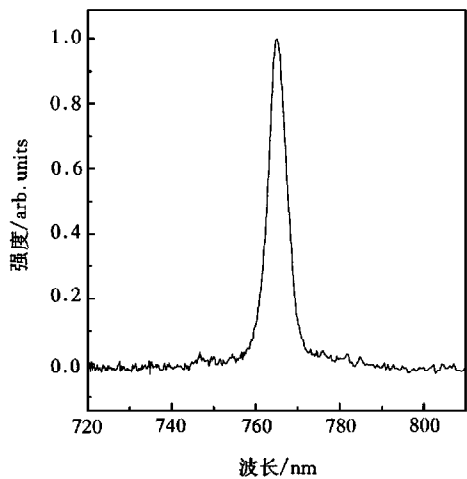


图 4 温度 77 K 下 CdTe/CdZnTe 多量子阱的 PL 光谱

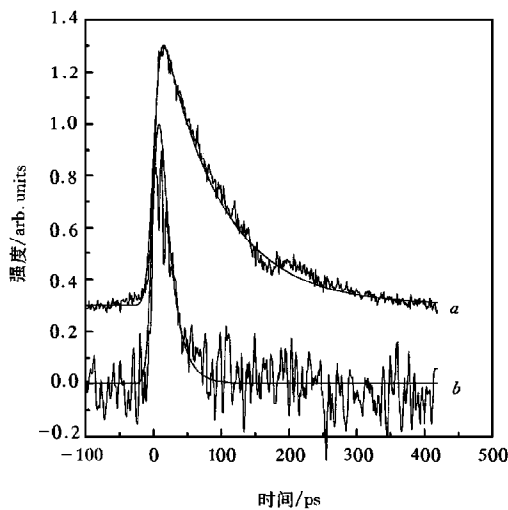


图 5 温度 77 K 下不同能量位置 CdTe/CdZnTe 多量子阱的时间分辨光谱

$n=2$ 的重空穴激子与声子相互作用损失一部分能量,量后变成 $n=1$ 的重空穴激子,使 $n=2$ 的重空穴激子衰减时间变短。另一方面,体材料衰减时间在毫微秒数量级,而高能发光衰减时间为 23 ps,这也说明高能发光不是覆盖层和过渡层的发光,而是 $n=2$ 的重空穴

激子发光.有关 $n=2$ 的重空穴激子发光目前还未看到文献报道.

3 结 论

本文用 MBE 生长出高质量的大组分 Zn 的 CdTe/Cd_{0.64}Zn_{0.36}Te 多量子阱结构,并利用 XRD、低激发密度下的变温度 PL 光谱和变密度激发的皮秒时间分辨光谱研究了该超晶格结构.低温下观测到两个发光峰,高能量发光峰认为是 $n=1$ 的重空穴激子发光,低能量发光峰是杂质和缺陷等发光,随温度升高,杂质发光逐渐减弱,最后消失.而量子阱中 $n=1$ 的重空穴激子发光在整个测量温度范围内都是激子跃迁,其随温度升高线形展宽主要是由阱、垒起伏、激子与声子相互作用以及激子与杂质散射引起.高温下该超晶格中辐射复合效率降低的主要机理是由于导带偏差随温度升高而减小,使电子限制减弱,并伴随着垒中的无辐射复合.实验发现在温度 77 K 低激发密度下,只观测到 $n=1$ 的重空穴激子发光,随激发密度增加,激子衰减时间也增加,这是由于低密度激发下,无辐射复合引起的.当激发密度增加到一定程度,观测到 $n=2$ 的重空穴激子发光,且发光衰减时间比 $n=1$ 的衰减时间短,是由于 $n=2$ 的重空穴激子与晶格相互作用将能量一部分转移给晶格,最后变成 $n=1$ 的重空穴激子,使 $n=2$ 的重空穴激子衰减时间变短.

- [1] H. Mariette, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 12443.
- [2] A. Alexandrou, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 2727.
- [3] K. Kheng, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 1752.
- [4] A. Naumov, *Appl. Phys. Lett.*, **78**(1995), 1196.
- [5] S. Haacke, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 16643.
- [6] T. Tomassini, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 5005.
- [7] J. Calatayud, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 9684.
- [8] E. J. Mayer, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 17263.
- [9] J. Lee, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 5512.
- [10] W. Z. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 2728.
- [11] W. Z. Shen, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 1178.
- [12] W. Pickin, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1990), 268.
- [13] Y. J. Ding, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 154, 2051.
- [14] J. D. Lambkin, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1986.
- [15] P. Michler, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 7280.

EXCITON RECOMBINATION DYNAMICS IN CdTe/CdZnTe QUANTUM WELLS*

ZHANG XI-QING WANG YONG-SHENG

XU ZHENG HOU YAN-BING WANG ZHEN-JIA XU XU-RONG

(*Institute of Optoelectronic Technology, Northern Jiaotong University, Beijing 100044*)

Z. K. TANG

(*Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong*)

WANG HE-ZHOU LI WEI-LIANG ZHAO FU-LI

CAI ZHI-GANG ZHOU JIAN-YING

(*State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

(Received 9 April 1998)

ABSTRACT

Quantum wells of CdTe/CdZnTe were grown by molecular beam epitaxy. The highest order of satellite peak of the sample is 5 from XRD spectra and excitation emission linewidth is about 4.8 nm at 77 K. It was shown that our samples are very good. The recombination dynamics of exciton in high-quality CdZnTe/CdTe multiquantum wells were investigated by means of time-resolved photoluminescence (PL) spectra with different excitation power at 77 K and photoluminescence spectra with different temperature. When weaker excitation was used, radiative recombination decay time of the exciton was reduced as the excitation intensity was decreased; the results indicate that the dominant mechanism may be the quenching of exciton emission by impurities and defects. The linewidth of the exciton emission becomes broader with increasing temperature, the linewidth at low temperature is only due to the well thickness, and the broadening linewidth at high temperature is contributed by the interactions among the exciton and LO and TO phonons and ionized donor impurities. The PL intensities are reduced with increasing temperature, which is mainly due to the thermal dissociation of excitons, i.e., the electrons or holes jump into the barriers from the wells by thermal excitations. The exciton emission from $n=2$ heavy hole exciton at 77 K has been observed, and the $n=2$ heavy hole exciton luminescence decay time is shorter than that from $n=1$. The investigation indicates that there is the exciton energy relaxation from the $n=2$ to $n=1$ heavy hole exciton state by phonons.

PACC: 7847; 7340L; 7865

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69606001) and by the Foundation of the Laboratory of Excited State Processes of Chinese Academy of Science, the State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy of Zhongshan University, China.