

ZnSeTe/ZnTe 多量子阱中载流子动力学过程

金 华^{1,†} 刘 舒¹ 张立功² 郑著宏² 申德振²

(1 中国人民公安大学安全防范系, 北京 102416)

(2 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 长春 130033)

摘要: 用飞秒脉冲泵浦-探测技术通过时间分辨差分透射谱和透射衰减曲线研究了 ZnSe_{0.2}Te_{0.8}/ZnTe II 型多量子阱结构中热载流子的产生、弛豫及复合过程. 观察到阱层和垒层中热载流子的形成, ZnTe 垒层中热载流子在 10ps 左右会弛豫回 ZnTe 基态, 并在 10ps 内注入到 ZnSeTe 阱层并辐射复合.

关键词: ZnSeTe/ZnTe 多量子阱; 热载流子; 泵浦-探测

PACC: 7865K; 7220J; 7847

中图分类号: O473 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)07-1326-04

1 引言

对半导体中载流子产生、散射、复合等动力学机制的研究, 可以揭示其基本物理过程及材料特性, 不仅具有重要的理论意义, 还对新的光电器件的设计和制造具有实际意义^[1~3]. 目前, 对载流子的产生、弛豫过程的研究多集中在 III-V 族材料体系中^[4~6], 而对 II-VI 族材料研究较少. 近年来, 宽带 II-VI 族半导体在快速光开关器件研制和发光器件研制上取得了一定进展^[7~9], 为进一步改善材料和器件的性能, 需要人们对载流子发生在超短时间内的微观动力学机制有较清晰的认识. 因此, 研究 ZnSeTe/ZnTe 中载流子的弛豫复合现象对理解 II-VI 族材料体系中非平衡载流子的基本动力学过程和研制快速光电器件具有重要意义. 同时, 随着超快技术的发展, 也为超快过程的测量提供可能.

本文, 我们采用飞秒脉冲泵浦-探测技术通过时间分辨差分透射谱和透射衰减曲线及室温光致发光谱研究了 ZnSe_{0.2}Te_{0.8}/ZnTe II 型多量子阱结构中热载流子的产生、弛豫、复合的过程. 观察到在 ZnSeTe/ZnTe II 型多量子阱中 ZnSeTe 阱层对载流子有很强的快速收集作用.

2 实验

实验所用 ZnSe_{0.2}Te_{0.8}/ZnTe II 型多量子阱样品是采用 MOCVD 方法生长在 (100) 方向的 GaAs 衬底上. 结构如图 1 所示, 包括 300nm ZnTe 缓冲层, 10 个周期的 13nm ZnTe 层/6nm ZnSeTe 层, 36nm ZnTe 盖层. 将样品贴在石英玻璃上, 用研磨与湿法化学腐蚀的方法去掉 GaAs 衬底, 制备可供飞秒泵浦-探测研究的器件结构.

3 结果与讨论

室温下, ZnTe 和 ZnSe_{0.2}Te_{0.8} 的禁带宽度分别为 2.26 和 2.14eV^[10]. 电子阱层和空穴阱层分别是 ZnSeTe 层和 ZnTe 层, 因此在这种 II 型多量子阱结构中会发生 I 型和 II 型跃迁.

当激发光能量远大于材料带隙时, 载流子被激发到激发态上的更高能级, 形成热载流子. 热载流子通过俄歇散射、声子散射等过程弛豫回能量较低的激发态和基态. 弛豫回基态的载流子通过辐射或无辐射过程最终复合, 并释放能量^[11]. 图 2 为 ZnSeTe/ZnTe 中可能发生的吸收、弛豫及复合过程. 图中 A, B, C 为吸收过程, D, F 为热载流子冷却过程, E, G, H 为复合过程, I, J 为载流子由垒层弛豫或隧穿到阱层的过程, 其中 C, H 为 II 型跃迁.

为研究 ZnSeTe/ZnTe 中载流子产生和复合的过程, 在室温下对样品进行了白光泵浦-探测法测量. 实验采用 Spectra-Physics 公司生产的钛宝石锁模飞秒激

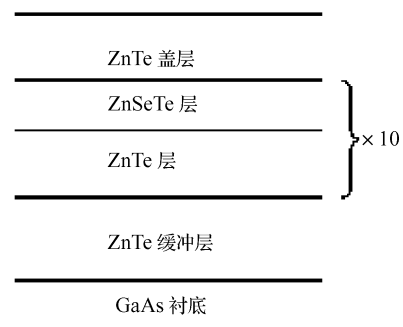


图 1 ZnSeTe/ZnTe 多量子阱样品的结构示意图

Fig. 1 Schematic of the ZnSeTe/ZnTe multiple quantum well structure

† 通信作者. Email: jinhua@m165.com

2008-01-03 收到, 2008-01-29 定稿

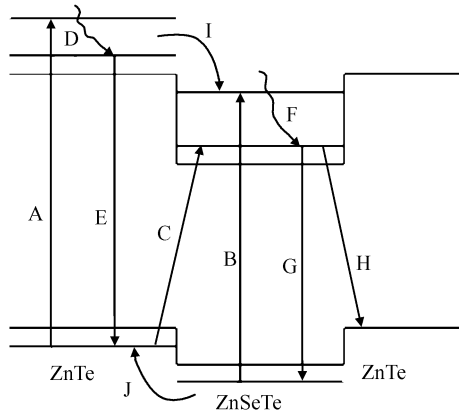


图 2 ZnSeTe/ZnTe 多量子阱中载流子的产生、弛豫及复合过程
Fig.2 Generation, relaxation and recombination of carriers in ZnSeTe/ZnTe multiple quantum well structure

光器,经再生放大器后输出激光脉冲宽度为 130fs,重复频率为 1kHz,波长为 800nm,单脉冲能量为 2mJ 的超短脉冲.脉冲激光束经分束镜后分成探测光与泵浦光,两束光的强度比为 1 : 15.探测光经可变光学延迟线后聚焦在水盒上产生白光,泵浦光经过 0.5mm 厚的 BBO 倍频晶体倍频后再与探测光非共线的聚焦到样品上.透过样品的探测光经单色仪分光,由光电倍增管接收.对泵浦光进行斩波作为参考信号,由光电倍增管接收的信号通过锁相放大器后可以直接提取泵浦光对探测光透射的强度变化的影响.为监测热载流子形成的过程,我们测量了 3 个不同延时时间 (-260, 0 和 130fs) 的差分透射谱,如图 3 所示.

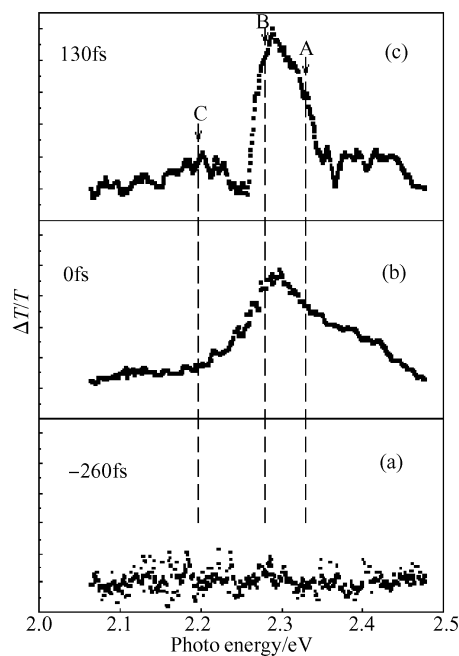


图 3 延时时间不同的 ZnSeTe/ZnTe 多量子阱样品的差分透射谱 (a) -260fs; (b) 0fs; (c) 130fs
Fig.3 Time-resolved differential transmission spectra of ZnSeTe/ZnTe multiple quantum well structure at delay time of -260fs (a), 0fs (b) and 130fs (c)

差分透射信号正比于吸收系数和电子、空穴占有几率之和^[12],即

$$\frac{\Delta T}{T} = [f_e(E_c) + f_h(E_h)]\alpha_0(\hbar\omega)$$

其中 $f_e(E_c)$ 和 $f_h(E_h)$ 分别是电子和空穴在 E_c 和 E_h 能级处的占有几率.因此通过测量探测光的 $\Delta T/T$, 可以直接获得载流子的布居情况.

从图 3 中观察到,在 $\Delta t = -260fs$,即探测光先于泵浦光到达时,此时样品没有被激发,载流子处于热平衡状态,差分透射信号为 0.当 $\Delta t = 0$,即在样品被泵浦光激发的同时,探测光到达.此时观察到在较宽的能量范围内(2.24~2.42eV)存在大量载流子布居,其中心位置在 2.29 和 2.39eV 处,但这两个能量位置远高于 ZnSeTe 和 ZnTe 的带隙,即便量子限制效应会使 ZnSeTe 和 ZnTe 的基态载流子能量增加 20~30meV,但仍小于载流子布居的中心能量位置.考虑到当激发光的能量远大于 ZnTe 和 ZnSeTe 量子阱的基态载流子能量时,大量载流子会被激发到更高的激发态能级上,形成热载流子(即图 2 中的 A 和 B 过程),因此我们认为 2.29 和 2.39eV 附近大范围的布居来源于 ZnSeTe 和 ZnTe 中热载流子布居.另外在 2.11eV 处可以观察到很微弱的信号,这一能量位置对应着由 ZnTe 到 ZnSeTe 的 II 型跃迁带来的载流子布居变化(图 2 中的 C 过程).随着延迟时间的增加,热载流子会迅速向较低的能级弛豫.在 $\Delta t = 130fs$ 时在 2.39eV 附近的载流子布居减少,同时 2.29 和 2.20eV 附近载流子布居有所增加,注意到 2.29 和 2.20eV 恰好接近 ZnTe 和 ZnSeTe 的带边,这表明在 ZnTe 垒层上的热载流子开始冷却,弛豫到 ZnTe 基态(图 2 中的 D 过程),同时可能注入到 ZnSeTe 阱层中,使 ZnSeTe 阱层中的热载流子布居增加(图 2 中的 I 过程),这两种作用都使得 2.29eV 处载流子布居增加.而 ZnSeTe 阱层中的热载流子也会向低能级弛豫(图 2 中的 F 过程),使 2.20eV 附近的载流子布居增加.由于测量噪声较大,无法判断 2.11eV 处的载流子布居变化.

为进一步研究载流子的动力学过程,我们分别监测了热载流子, ZnTe 带边和 ZnSeTe 带边的载流子布居随延迟时间的变化关系,如图 4 所示.探测的能量位置分别在 2.33, 2.28 和 2.20eV 处(在图 3(c)中分别用 A, B, C 标记).图 4(a)中陡峭的上升沿表明泵浦光激发样品后载流子迅速填充,用单指数增长曲线能够得到很好的拟合,拟合得填充时间为 1.6ps.快速填充后,出现一个单指数衰减过程,衰减时间为 10.6ps.这要远小于载流子的复合时间(通常在百皮秒量级),这种快速的衰减是来自声子与载流子散射引起的载流子向低能级弛豫过程,也就是热载流子冷却过程.

在图 4(b)中我们发现在 ZnTe 带边位置处,载流子填充除了一个快的过程外还有一个慢的过程.使载流子布居在 8.5ps 时达到最大值,此后载流子并没有迅速衰减,而是存在一个积累过程,直到 15ps 后才开始衰减.这种慢的填充过程表明除了泵浦光激发样品产生的填

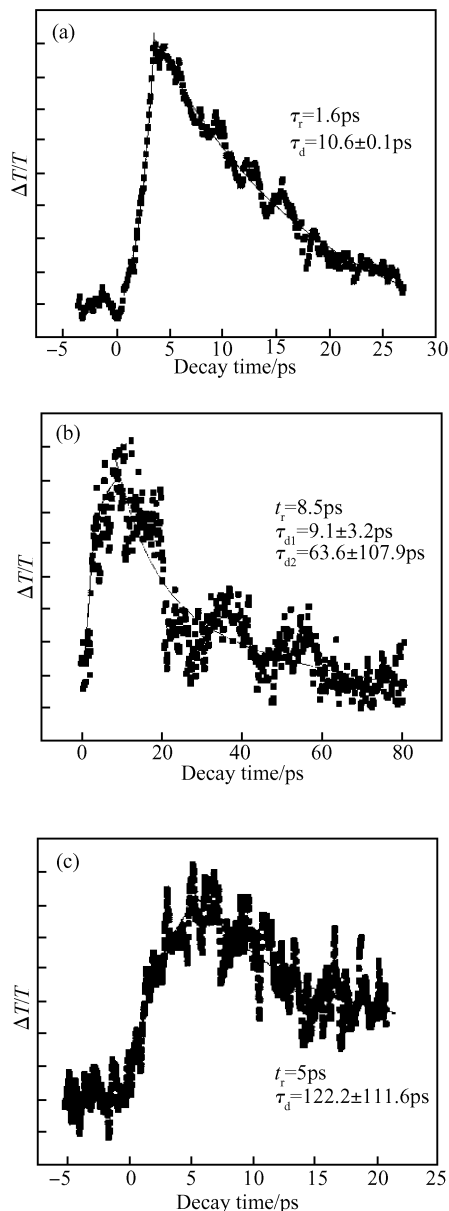


图 4 探测不同能量位置的 ZnSeTe/ZnTe 多量子阱样品的透射衰减曲线 (a) 2.33eV; (b) 2.28eV; (c) 2.20eV

Fig. 4 Differential transmission intensity versus decay time of pump-probe measurement detected at 2.33eV (a), 2.28eV (b) and 2.20eV (c) in ZnSeTe/ZnTe multiple quantum well structure

充外,还存在其他的载流子注入途径.注意到填充时间与图 4(a)中得到的载流子衰减时间基本一致,因此这种注入来源于 ZnTe 层热载流子的弛豫. ZnTe 带边载流子衰减已明显不再是单指数衰减,我们用双指数衰减曲线对其进行拟合,得到 9.1 和 63.6ps 的衰减时间.由于信号的噪声较大,这一数值并不很准确,但可以确定衰减时间在十几个皮秒和几十至百皮秒左右.较快的衰减时间可能与电子由 ZnTe 向 ZnSeTe 的注入有关.而较慢的衰减则与 ZnTe 中载流子的复合相关.还注意到这种快速的衰减是占优的,也就是说电子由 ZnTe 向 ZnSeTe 的注入是 ZnTe 层载流子衰减的主要途径.

图 4(c)给出 ZnSeTe 带边的载流子布居随延迟时

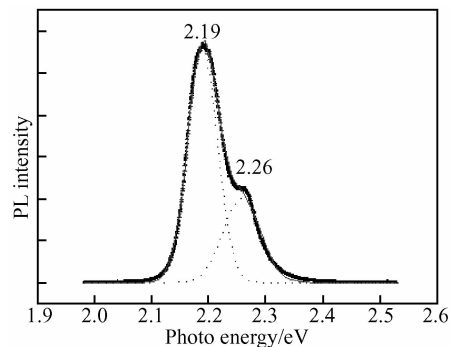


图 5 ZnSeTe/ZnTe 多量子阱样品的室温光致发光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectra of ZnSeTe/ZnTe multiple quantum well structure at room temperature

间的变化情况.与图 4(b)相似,图 4(c)中载流子布居上升时间也包括一个快过程和一个慢过程,这来源于载流子吸收跃迁的填充和 ZnSeTe 中的热载流子弛豫填充.下降过程为 100ps 左右单指数的衰减,没有观察到快的衰减过程.这是由于空穴的隧穿效率低,且隧穿时间也在 100ps 的量级与复合时间接近而无法分辨.因此, ZnSeTe 中的衰减是复合与空穴隧穿共同作用的结果,但主要是复合过程,这可以从发光谱中得到验证.

我们测量了 ZnSeTe/ZnTe 量子阱的室温光致发光谱,如图 5 所示.光致发光测量采用 JY63 型微区喇曼(发光)光谱仪,激发源为氩离子激光器的 488 nm 激光线.

从发光谱可以看出,谱线由两个谱峰迭加而成,峰值位置在 2.19 和 2.26eV,分别对应 ZnSeTe 层和 ZnTe 层的基态载流子辐射复合.其中 ZnSeTe 层的发光要远强于 ZnTe 层发光,这也说明载流子的辐射复合主要发生在 ZnSeTe 层中,与上面的讨论是一致的.可以看出, ZnSeTe 层对载流子的收集作用是很强的,一旦载流子进入 ZnSeTe 层,大部分就会被辐射复合掉.

4 结论

本文用泵浦-探测方法对 ZnSeTe/ZnTe II 型多量子阱进行了时间分辨差分透射谱和衰减曲线的测量,研究了其热载流子产生、弛豫和复合过程.当激发光子能量大于多量子阱垒层带隙时,在垒层和阱层会产生大量热载流子.热载流子通过各种散射向低能级弛豫,在 10ps 左右 ZnTe 垒层上热载流子冷却回基态,并因扩散和波函数重叠,在 10ps 内被捕获至阱层,成为 ZnSeTe 层中热载流子并辐射复合. ZnSeTe/ZnTe II 型多量子阱中, ZnSeTe 阱层对载流子有很好的快速收集作用,这为研制高速光电子器件和高效发光器件提供了新思路.

参考文献

- [1] Wada O. Semiconductor femtosecond optoelectronic devices for ultrafast telecommunications and signal processing. Proc SPIE, 1998, 3277: 216
- [2] Huang Shihua, Lu Fang. Ultrafast absorption spectra of nanocryst-

- tal ZnSe material. Chinese Journal of Semiconductors, 2006, 27(4):717 (in Chinese) [黄仕华, 陆昉. ZnSe 纳米晶材料的超快吸收谱. 半导体学报, 2006, 27(4):717]
- [3] Fatti N D, Vallee F, Flytzanis C, et al. Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles. Chem Phys, 2000, 251:215
- [4] Benjamin S D, Loka H S, Othonos A, et al. Ultrafast dynamics of nonlinear absorption in low-temperature-grown GaAs. Appl Phys Lett, 1996, 68(18):2544
- [5] Zhang Haichao, Wen Jinhui, Guo Bing, et al. Femtosecond spectroscopy of heavy hole scattering in GaAs. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(9):867 (in Chinese) [张海潮, 文锦辉, 郭冰, 等. GaAs 中光生重空穴散射的飞秒光谱. 半导体学报, 2000, 21(9):867]
- [6] Nishiwaki D, Hamanaka Y, Nonogaki Y, et al. Hot carrier relaxation dynamics in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ studied by femtosecond pump-probe spectroscopy. Journal of Luminescence, 1999, 83(84):49
- [7] Reiss P, Quemarda G, Carayon S, et al. Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity. Materials Chemistry and Physics, 2004, 84:10
- [8] Wherrett B S. The nonlinear behaviour of II-VI materials. J Cryst Growth, 1996, 159:766
- [9] Luo H, Furdyna I K. The II-VI semiconductor blue-green laser: challenges and solution. Semicond Sci Technol, 1995, 10:1041
- [10] Naumov A, Stanzl H, Wolf K, et al. Exciton recombination in Te-rich $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ epilayers. J Appl Phys, 1993, 74(10):6178
- [11] Alfano R R. Semiconductors probed by ultrafast laser spectroscopy. Volumes I and II. New York: Academic, 1984
- [12] Sosnowski T S. High-repetition-rate femtosecond amplifiers and applications to semiconductor dynamics. PhD Thesis of the University of Michigan, 1998

Dynamics of Carriers in ZnSeTe/ZnTe Multiple Quantum Wells

Jin Hua^{1,†}, Liu Shu¹, Zhang Ligong², Zheng Zhuhong², and Shen Dezhen²

(1 Security and Prevention Department, Chinese People's Public Security University, Beijing 102416, China)

(2 Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: The generation, relaxation, and recombination of hot carriers in ZnSeTe/ZnTe type II multiple quantum well (MQW) structures are investigated using photoluminescence (PL) spectra and the femtosecond pulse pump-probe technique. The generation of hot carriers in barrier layers and well layers is observed by time-resolved differential transmission spectra. The cooling time of hot carriers in ZnTe layers is about 10ps. Carrier capturing from the ZnTe barrier layer to the ZnSeTe well layer is also in the time scale of 10ps.

Key words: ZnSeTe/ZnTe multiple quantum wells; hot carriers; pump-probe technique

PACC: 7865K; 7220J; 7847

Article ID: 0253-4177(2008)07-1326-04

† Corresponding author. Email: jinhua@m165.com

Received 3 January 2008, revised manuscript received 29 January 2008